



HAL
open science

Caractérisation et qualification de coques industriels : réactions entre texture poreuse, microtexture, sites actifs et carboxyréactivité

Joël Leroy

► To cite this version:

Joël Leroy. Caractérisation et qualification de coques industriels: réactions entre texture poreuse, microtexture, sites actifs et carboxyréactivité. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT: 1991INPL030N . tel-01776181

HAL Id: tel-01776181

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776181v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée

[M] 1991 LEROY J.

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de Docteur de l'I.N.P.L.

par

Joël LEROY



Ingénieur I.N.S.A. LYON, M. Sc. Univ. LAVAL (CANADA)

SUIJET :

CARACTERISATION ET QUALIFICATION DE COKES INDUSTRIELS :
RELATIONS ENTRE TEXTURE POREUSE, MICROTXTURE
SITES ACTIFS ET CARBOXYREACTIVITE

soutenu publiquement le : 5 Avril 1991 devant la Commission d'Examen

JURY :

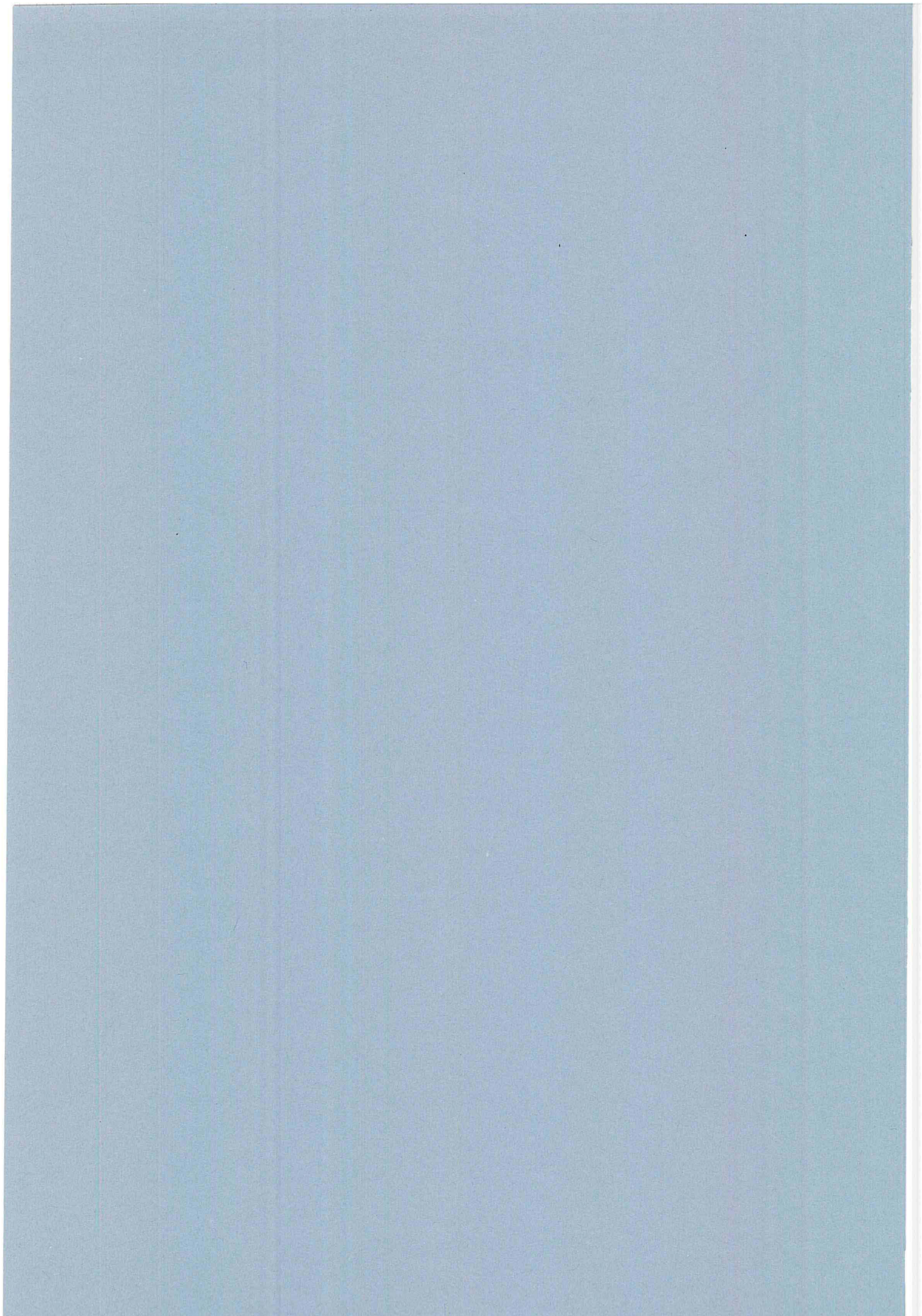
<u>Président :</u>	J. BASTICK	Professeur (E.N.S.I.C.)
<u>Rapporteurs :</u>	J.N. ROUZAUD	Directeur du G.S. Pyrolyse du Charbon (Université d'ORLEANS)
	M. BASTICK	Professeur Emérite (Université de NANCY I)
<u>Examineurs :</u>	A. BERTHET	Directeur de l'I.R.S.I.D. MAIZIERES-LES-METZ
	E. YAX	Directeur du Centre de Pyrolyse de MARIENAU
	J. WEBER	Professeur (Université de NANCY I)
	D. VOGT	Ingénieur de Recherche Centre de Pyrolyse de MARIENAU

à NORMA

à

EMILIE et GUILLERMO

AVANT-PROPOS



AVANT-PROPOS

Je voudrais, dans cet avant-propos, remercier toutes les personnes qui, à des titres divers, m'ont soutenu et guidé dans mon travail, me permettant de mener cette thèse à son terme.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques sous la direction de Monsieur le Professeur J. BASTICK. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour la constante sollicitude avec laquelle il a suivi mes travaux. Je lui exprime mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon Jury d'Examen.

J'assure Madame le Professeur M. BASTICK de ma haute considération et de mes sincères remerciements pour la formation qu'elle m'a permis d'acquérir et pour les judicieux conseils et les précieux encouragements qu'elle m'a constamment prodigués tant au cours de ma recherche que pendant la rédaction de ce mémoire.

Cette thèse a été cofinancée par le Centre de Pyrolyse de MARIENAU (C.P.M.). Je tiens à remercier vivement Monsieur E. YAX, Directeur du Centre de Pyrolyse de MARIENAU pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail pour son encouragement et pour m'avoir accueilli au C.P.M. quelques mois avant le début de ma recherche ce qui m'a permis de faire connaissance avec l'aspect industriel du coke.

Centré sur l'étude de la texture des coques, ce travail a fait appel à différentes techniques dont en particulier la Microscopie Electronique en Transmission. C'est Jean-Noël ROUZAUD du Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaites, Directeur du G.S. Pyrolyse du Charbon qui a assuré ma formation dans ce domaine. Je le remercie chaleureusement de m'avoir fait profiter de sa grande expérience dans ce domaine, des fructueux échanges qui ont accompagné ce travail et de son amitié.

Denis VOGT était mon correspondant au C.P.M. et a suivi attentivement cette thèse. Je tiens à l'en remercier tout particulièrement.

J'ai été très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur A. BERTHET, Directeur de l'I.R.S.I.D. (MAIZIERES-LES-METZ) et Monsieur J. WEBER, Professeur à l'Université de NANCY 1 en acceptant de juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Ce manuscrit n'a pu voir le jour que grâce à l'aide de M. Françoise CROISE qui a assuré la frappe de cette thèse. Je la remercie de son amicale collaboration, de son calme et de sa patience surtout devant les modifications de dernière minute.

Durant ces quelques années, j'ai eu le plaisir de travailler et de partager l'amitié de Rabah OURKLYA, Hamid ALEBOUEH, Paulo SOBRAL, Isabelle BOUEXIERE, Laurent PERRIN, Féthi ZAGROUBA, Philippe VAUTARD, Nabil KECHAOU. Je les en remercie.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs M. ROQUES et F. MOLLEURE pour les échanges fructueux qui ont eu lieu tout au long de ce travail.

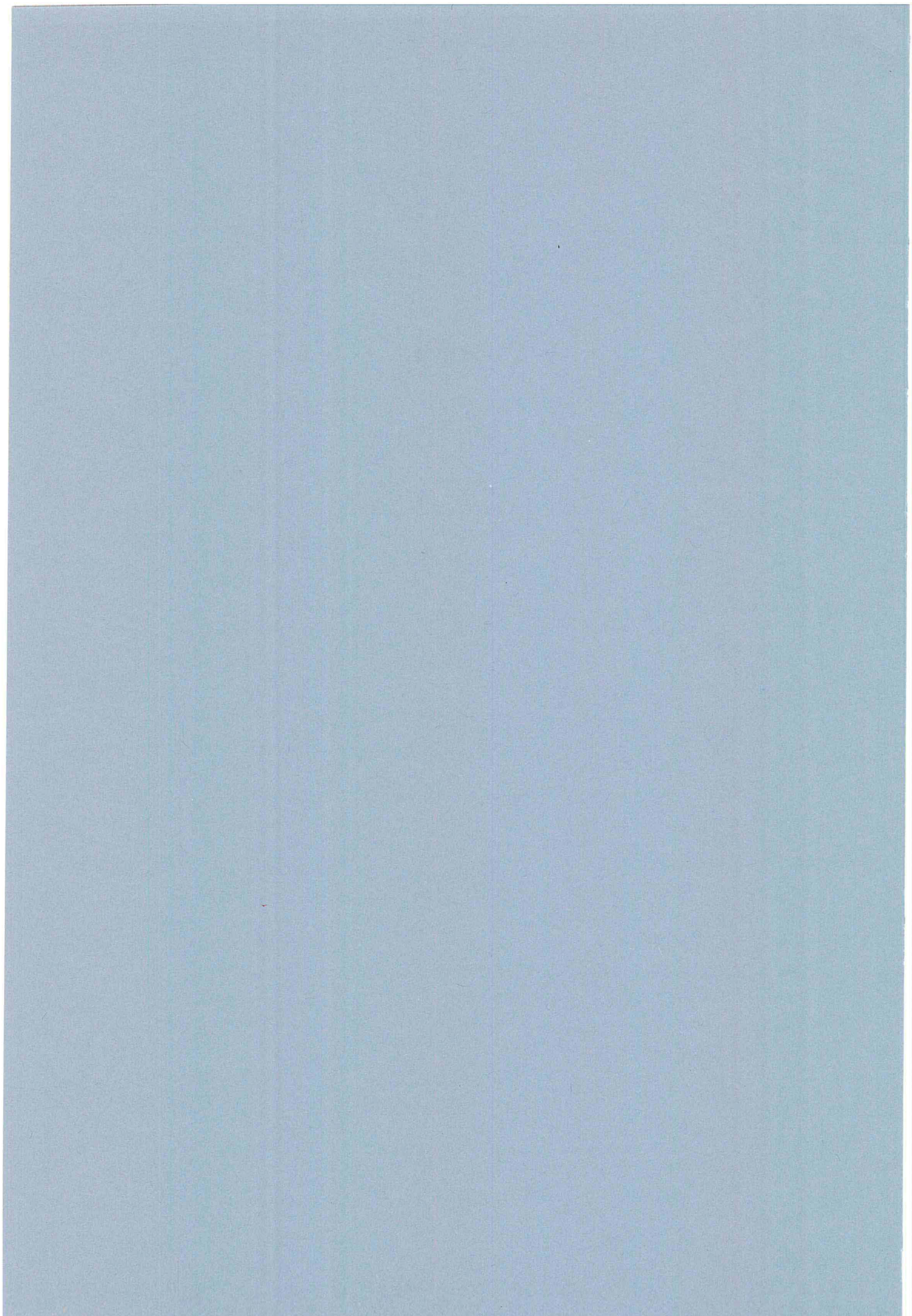
Je voudrais rendre hommage à Jean-Marie PERROT, ses conseils m'ont été très précieux. Sa gentillesse, sa compétence et ses qualités humaines faisaient de lui un interlocuteur privilégié. Sa disparition précoce nous fut particulièrement cruelle.

Egalement, fut cruelle la disparition de Patricia SOBRAL qui nous a quitté en mettant au monde Rafael. Cet événement m'est d'autant plus pénible qu'il s'est déroulé quelques jours après la naissance de notre fils GUILLERMO et qu'une forte amitié nous unissait à elle.

Enfin, je voudrais m'adresser aux personnes qui me sont les plus chères, c'est-à-dire à mon épouse, Norma, et à nos deux enfants, Emilie et Guillermo. Je réalise l'impact que ce travail a pu avoir sur notre vie familiale qui a dû s'adapter aux exigences de la Recherche. Je n'ai pu le mener à bien que grâce à l'aide affectueuse et efficace de Norma, qui, en me libérant de certaines contraintes matérielles, surtout dans les derniers moments et en m'apportant son appui sans réserve, m'a permis de m'y consacrer sans contraintes extérieures.

"

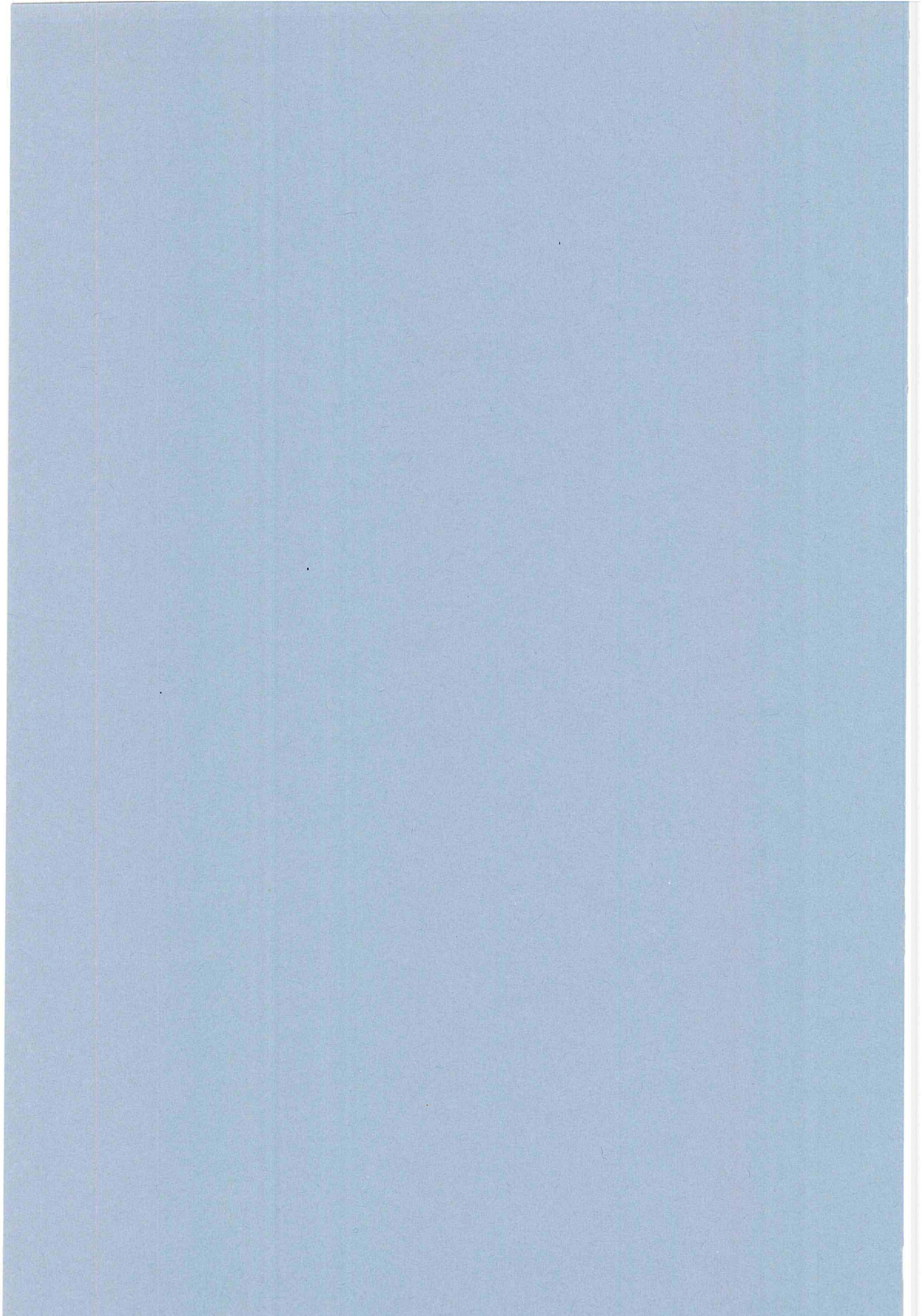
RESUME



RESUME

Ce travail a pour but de relier carboxyréactivité et caractéristiques de 5 coques. On étudie en fonction de la gazéification : texture poreuse, microtexture et sites actifs. La confrontation des résultats conduit à des conclusions concordantes et complémentaires. Plus un coke est microporeux, plus il est réactif. Cependant, la mésoporosité ouvre l'accès aux réactifs. Une forte réactivité résulte de la présence simultanée de micro- et de mésoporosité ce qui est en accord avec le fait que les coques les plus réactifs présentent une grande diversité dans les dimensions des domaines d'O.M. Les variations de la réactivité au cours de la gazéification, dont le régime est essentiellement diffusionnel dans le domaine exploré, sont liées à l'évolution de la porosité. Il est possible de calculer les gazéifications interne et externe. La microtexture renseigne sur l'existence d'une microporosité et de sites actifs, pour la plupart inaccessibles, donc sur la "réactivité potentielle". Cependant, la "réactivité effective" dépend de la surface accessible. Les sites actifs ont été étudiés par T.D.P. des oxydes de surface. L'Aire de la Surface Active (A.S.A.) ainsi mesurée sur les coques bruts est en très bonne corrélation avec leur carboxyréactivité à 900°C ce qui s'interprète comme suit : les oxydes thermodésorbés des coques bruts proviennent des complexes formés au cours de l'extinction humide sur les sites accessibles, la carboxyréactivité considérée est liée aux sites accessibles au CO₂, à 900°C : Ces deux types de sites ne sont vraisemblablement pas très différents. On teste donc ainsi directement sur un coke brut une grandeur caractéristique de sa carboxyréactivité à 900°C.

ABSTRACT



ABSTRACT

This work was intended to connect the carboxyreactivity of 5 cokes samples with their physico-chemical properties. Porous textures, microtextures and active sites were studied with respect to the gasification extent. Analysis of the results leads to concordant and complementary conclusions. The more microporous a sample the more reactive. However mesoporosity gives access to the reactants. The simultaneous presence of micro- and of mesoporosity results in a high reactivity. This agrees with the fact that the most reactive cokes exhibit a wide distribution of the sizes of M.O. domains. Variations of reactivity during gasification, whose mode is mainly diffusional, are linked to the alterations of the porosity. It was possible to compute the extent of internal and of external gasification. Microtexture gives informations about the presence of a microporosity and of active sites, mainly non accessible, therefore about "potential reactivity". However "effective reactivity" depends on surface accessibility. Active sites were studied by TPD of surface oxides. The Active Surface Area (A.S.A.) determined on raw cokes correlates well with their carboxyreactivity at 900°C. This is interpreted as follows : desorbed oxides from raw cokes originate in complexes formed on accessible sites during quenching, the carboxyreactivity studied at 900°C is related to accessible sites ; these two types of sites are likely to be not too different. So it seems possible to determine on a raw coke a feature relevant of its carboxyreactivity at 900°C.

TABLE DES MATIERES

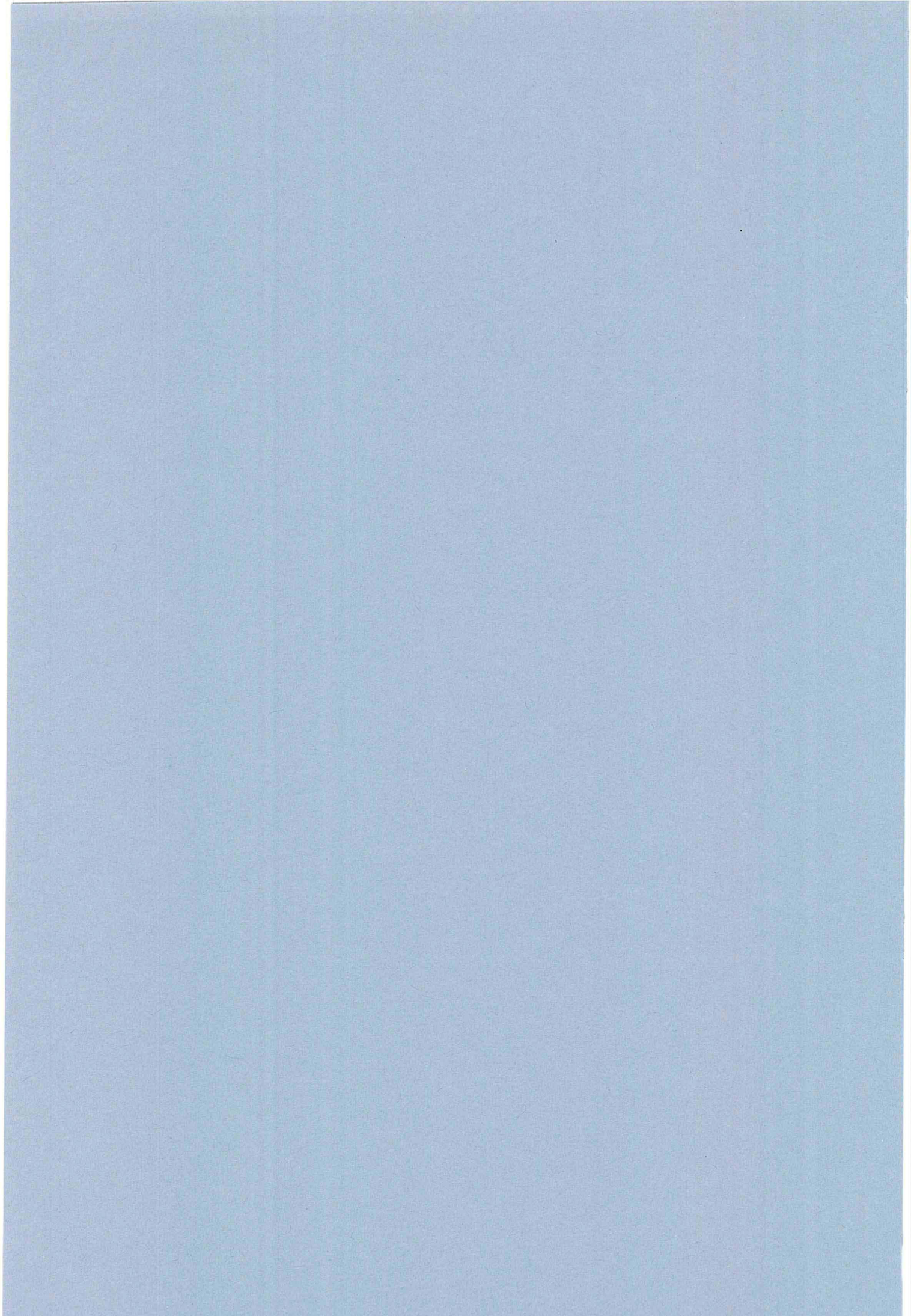


TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	1
Chapître I : POSITION DU PROBLEME - ECHANTILLONS ETUDIES	4
<u>I-1. Position du problème :</u>	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Importance de la réactivité	5
<u>I-2. Les charbons :</u>	7
I.2.1. Généralités	7
I.2.2. Paramètres de rang	10
I.2.3. Constitution chimique	10
I.2.4. Pyrolyse	14
<u>I-3. Le coke :</u>	15
I.3.1. Généralités	15
I.3.2. Formation de la microtexture des cokes	16
<u>I-4. Définition de la réactivité :</u>	19
<u>I-5. Gazéification :</u>	21
I.5.1. Signification des mesures cinétiques dans les réactions gaz-solide	22
<i>I-5.1.1. Régime réactionnel</i>	22
<i>I-5.1.2. Paramètres cinétiques et diffusionnels</i>	24
I.5.2. Théorie de THIELE et WHEELER	29

	<u>Page</u>
I.5.3. Paramètres influant sur la réactivité	31
<i>I-5.3.1. Paramètres intrinsèques</i>	31
<i>I-5.3.2. Paramètres extrinsèques</i>	32
<i>I-5.3.3. Cas de la carboxygazéification</i>	34
I-6 - <u>Echantillons étudiés</u> :	35
Chapître II : CINETIQUE DE LA GAZEIFICATION	43
<u>II-1. Technique d'étude de la cinétique de gazéification</u> :	43
II-1.1. Dispositif expérimental	43
II-1.2. Mode opératoire	45
<u>II-2. Essais préliminaires en température croissante</u> :	47
II.2.1. Gazéification en température croissante	47
II.2.2. Influence de la pureté	52
<u>II-3. Gazéification isotherme</u> :	54
II-3.1. Influence de la pureté du gaz	56
II-3.2. Ensemble des échantillons	59
Chapître III : ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE - METHODES PAR PENETRATION	63
<u>III-1. Introduction</u> :	63
<u>III-2. Etude par adsorption</u> :	66
III-2.1. Méthode d'exploitation et appareillage	67
<i>III.2.1.1. Méthode B.E.T.</i>	67
<i>III.2.1.2. Méthode DR</i>	68
<i>III.2.1.3. Détermination de la répartition de la porosité</i>	69
<i>III.2.1.4. Appareillage</i>	69

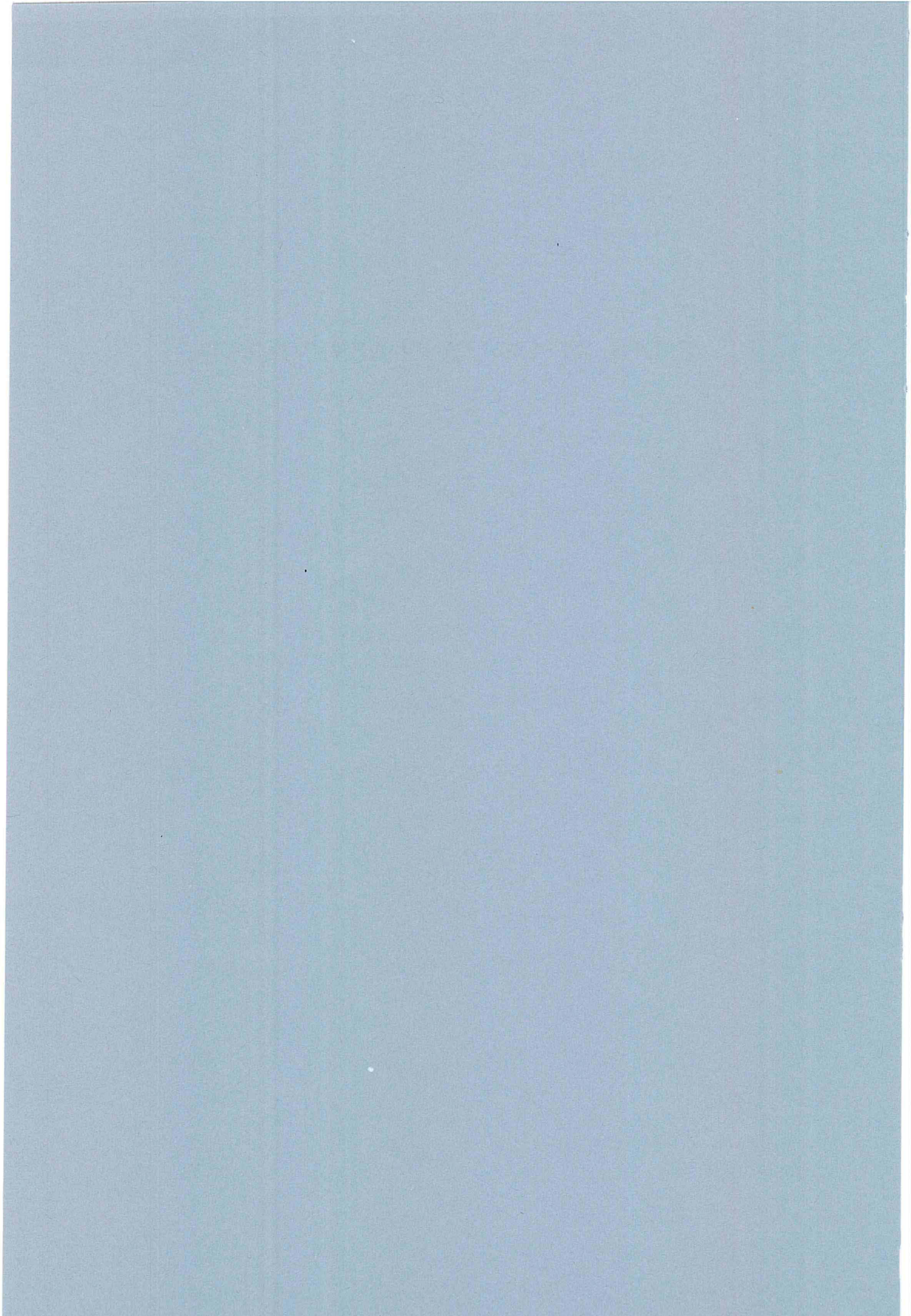
	<u>Page</u>
III.2.2. Etude de l'évolution de la texture poreuse au cours de la gazéification (Merlebach, Pocahontas)	72
<i>III.2.2.1. Echantillons bruts</i>	72
<i>III.2.2.2. Echantillons gazéifiés</i>	72
<i>III.2.2.3. Relation réactivité-aire</i>	78
III-2.3. Ensemble des échantillons	81
III-3. <u>Porosimétrie au mercure</u> :	90
III-3.1. Principe et appareillage :	90
<i>III-3.1.1. Principe</i>	90
<i>III-3.1.2. Appareillage</i>	91
III-3.2. Présentation des résultats expérimentaux :	92
<i>III-3.2.1. Etude de la texture poreuse au cours de la gazéification</i>	92
<i>III-3.2.2. Etude de la texture poreuse de l'ensemble des échantillons</i>	96
III-4. <u>Pycnométrie</u> :	101
III-4.1. Pycnométrie à l'hélium :	101
<i>III-4.1.1. Principe et appareillage</i>	101
<i>III-4.1.2. Présentation des résultats</i>	102
a) En fonction de l'usure	102
. évolution attendue au cours de la gazéification	104
. évolution observée	106
. interprétation	106
. masses volumiques déterminées après 30 minutes.	109
b) Ensemble des échantillons	109

	<u>Pag</u>
III.4.2. Pycnométrie au mercure	113
<i>III.4.2.1. Généralités</i>	113
<i>III.4.2.2. Partie expérimentale</i>	114
a) En fonction de l'usure	114
. masses volumiques de "contour" des cokes avant gazéification	114
. évolution au cours de la gazéification	114
b) Ensemble des échantillons	114
III.5. <u>Porosité - Gazéification</u> :	12
III.5.1. Image de la porosité	12
III.5.2. Cinétique de la gazéification	12
<i>III.5.2.1. Essai de localisation de la gazéification</i>	12
<i>III.5.2.2. Energie d'activation apparente</i>	13
Chapître IV : ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE - METHODE PAR VISUALISATION	13
IV.1. <u>Microscopie Electronique en Transmission (M.E.T.)</u> :	13
IV.1.1. Principe	13
<i>IV.1.1.1. Microscopie électronique en transmission</i>	13
<i>IV.1.1.2. Fond noir 002</i>	13
IV.1.2. Mode opératoire	13
IV-2. <u>Evolution de domaines d'O.M. lors de la gazéification</u> :	13
IV-2.1. Consommation préférentielle en fonction de l'usure	13
<i>IV-2.1.1. Régime de diffusion à l'intérieur des grains</i>	13
<i>IV-2.1.2. Exploitation des résultats.</i>	13
IV-2.2. Consommation préférentielle en fonction de la température	13

	<u>Page</u>
Chapître V : ETUDE DE L'ETAT DE LA SURFACE	162
V.1. <u>Bibliographie</u> :	162
V.1.2. Etude de la nature des liaisons carbone-hétéroatomes	163
<i>V.1.2.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires - Diffusion d'ions lents.</i>	163
<i>V.1.2.2. Analyse chimique par spectrométrie d'électrons</i>	166
<i>V.1.2.3. Diffraction des rayons X</i>	167
<i>V.1.2.4. Magnéto résistance</i>	167
<i>V.1.2.5. Résonance magnétique nucléaire</i>	168
<i>V.1.2.6. Résonance paramagnétique de l'électron</i>	169
<i>V.1.2.7. Spectroscopie Raman</i>	169
<i>V.1.2.8. Spectroscopie Infra-Rouge</i>	171
V.1.3. Etude de la nature des groupements fonctionnels	172
<i>V.1.3.1. Analyse fonctionnelle</i>	173
<i>V.1.3.2. Traceurs radioactifs</i>	174
<i>V.1.3.3. Adsorption et calorimétrie</i>	174
a) réactifs liquides	174
b) réactifs gazeux.	176
<i>V.1.3.4. Méthodes électro-chimiques</i>	177
a) Polarographie	177
b) Voltamétrie	178
c) Potentiométrie	179
V.1.4. Etude de la stabilité des groupements fonctionnels et des sites eux-mêmes	180
<i>V.1.4.1. Adsorption d'hydrocarbures</i>	180
<i>V.1.4.2. Adsorption de NH₃</i>	181
<i>V.1.4.3. Thermodésorption programmée des complexes de surface.</i>	182
V.2. <u>Technique utilisée</u> :	186

	<u>Page</u>
V.3. Résultats :	189
V.3.1. TPD sur les cokes bruts	189
V.3.2. ASA	194
V.3.3. Influence des conditions de formation des complexes de surface	197
CONCLUSION GENERALE	203
BIBLIOGRAPHIE	207
<u>ANNEXES :</u>	
<u>ANNEXE 1 :</u>	218
Détermination de la porosité différentielle par la méthode de MONTARNAL modifiée par J.M. PERROT	
<u>ANNEXE 2 :</u>	222
Détermination de la masse volumique par pycnométrie à l'hélium.	
PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE	227

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS



NOTATIONS

A	- Aire de la surface - pourcentage du groupe de domaine de taille a, dans le coke brut.
A'	pourcentage du groupe de domaine de taille a, dans le coke gazéifié jusqu'à une usure X
A _{BET}	Aire de la surface déterminée à partir de l'équation B.E.T.
A _D	Aire de la surface déterminée à partir de l'équation DUBININ RADOUCHKEVITCH
A _{Hg}	Aire de la surface déterminé à partir de la porosimétrie au mercure
a	taille de domaine d'O.M.
B	coefficient d'affinité
B _{eff}	paramètre de DEBYE
C	- Constante qui dépend de l'énergie d'adsorption - Concentration du réactif à la distance l de l'entrée du pore - Concentration du réactif à la surface de tout le solide
C ₀	- Concentration du réactif à l'entrée du pore - Concentration du réactif à la surface externe du solide
C _{Xa}	Consommation relative du groupe de domaine a pour l'usure X
D	- coefficient de Diffusion - valeur de B (T/β) ²
D _K	coefficient de Diffusion de KNUDSEN
D _M	coefficient de Diffusion ordinaire
d	diamètre de collision de la molécule

d_a	masse volumique apparente
d_r	masse volumique réelle
d_1, d_2	niveau de mercure (pycnométrie à hélium)
E	- Energie d'activation apparente - Energie des ions incidents
E_{act}	Energie d'activation apparente
E_c	Energie d'activation pour l'acte chimique
f	- épaisseur du film adsorbé - pression relative (P/P_0)
f_a	facteur d'aromaticité
h	Module de THIELE
k	- constante de BOLTZMAN ($1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K.}^{-1}$) - constante de vitesse par unité de surface
k_0	constante
k_1, k_2, k_3	constantes fonction de la température
L	demi-longueur d'une pore cylindrique
l	distance à l'intérieur du pore
l_i	longueur d'un pore i
M	poids moléculaire
m	masse de l'échantillon au temps t
m_0	masse initiale de l'échantillon
n	ordre de la réaction
P	- Pression du gaz - Pression agissant sur le mercure - Pression d'équilibre - Porosité totale

P_c	Pression critique
P_{O_2}	Pression partielle de O_2
P_t	Pression totale
P_0	Pression de vapeur saturante
P_1, P_2	Pression agissant sur le mercure
R	-Réactivité massique ou instantanée -Rapport des intensités des raies 1580 et 1360 cm^{-1}
\bar{R}	Réactivité moyenne déterminée à 25 % d'usure à 900°C
R_i	Réactivité intégrale
\bar{R}_u	Réactivité moyenne, à l'usure U
r	- rayon équivalent des pores - rayon de courbure du menisque
\bar{r}	rayon moyen du pore
r_i	rayon d'un pore i
r_K	rayon de KELVIN
r_L	rayon limite
r_p	rayon du pore
\mathcal{R}	constante des gaz parfaits (8,32 J.K. ⁻¹ .mol ⁻¹)
S_i	Surface interne du pore
S_r	Surface interne des pores de rayon moyen r
T	Température thermodynamique de l'expérience
T_c	Température critique

T_1, T_2, T_3	Températures
U	Usure
$U_{(ext)}$	Usure externe
V	- Vitesse de réaction - Volume du gaz adsorbé à la pression d'équilibre
V_{gaz}	- Vitesse de gazéification
V_M	- Volume Moléculaire pris à l'état liquide
V_m	- Volume de gaz équivalent à une couche mono moléculaire - Vitesse moyenne des molécules
V_p	- Volume poreux (porosimétrie au mercure)
V'_r	Volume poreux inférieur au rayon limité r_L
V_u	Volume restant à une usure U
V_0	- Vitesse de réaction dans un pore sans gradient de concentration - Volume initial d'un grain de coke - Volume des micropores
$V_{1/2}$	Vitesse dans le pore pour $l = L$
V_1, V_2	Volume de la cellule de mesure
X	Usure
Y_0	ordonnée à l'origine (équation D.R.)
$[CO]$	concentration en CO
$[CO_2]$	concentration en CO_2
$\frac{dn_m}{dt}$	vitesse de diffusion des molécules m
e/m	rapport de la charge à la masse d'un ion

LETTRES GRECOUES

β	constante caractéristique de l'adsorbant
γ	- coefficient d'activité - tension superficielle du liquide
Δm	- différence de masse entre m_0 et m
$\Delta m(\text{ext})$	- masse de carbone brûlée à l'extérieur des grains.
Δt	différence de temps entre t et t_0
ΔV	volume attribué aux pores de rayons compris entre $r - \Delta r/2$ et $r + \Delta r/2$
ΔV_f	Variation de l'épaisseur du film
ΔV_k	Variation du condensat capillaire
ΔV_r	Volume de spores de rayon moyen r
ε	porosité
$\varepsilon(V_p)$	porosité calculée à partir de V_p
$\varepsilon(\rho)$	porosité calculée à partir de ρ
$\varepsilon(\rho_{30})$	porosité calculée à partir de ρ_{30}
η	facteur d'efficacité de la surface
Θ	angle de BRAGG
θ	- température
σ	- angle de contact - angle de contact mercure-paroi

λ	- libre parcours moyen - longueur d'onde incidente d'un rayonnement X
ρ	masse volumique vraie (pycnométrie à l'hélium)
ρ'	masse volumique apparente (pycnométrie au mercure)
ρ'_u	masse volumique apparente d'un grain de coke à l'usure U
ρ'_0	masse volumique apparente initiale
ρ_{30}	masse volumique vraie après 30 mn
σ	tension superficielle
Φ	diamètre
Ω	section droite perpendiculaire à la direction du gradient de concentration des molécules m
$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$	magnéto-résistance transversale, valeur relative maximale

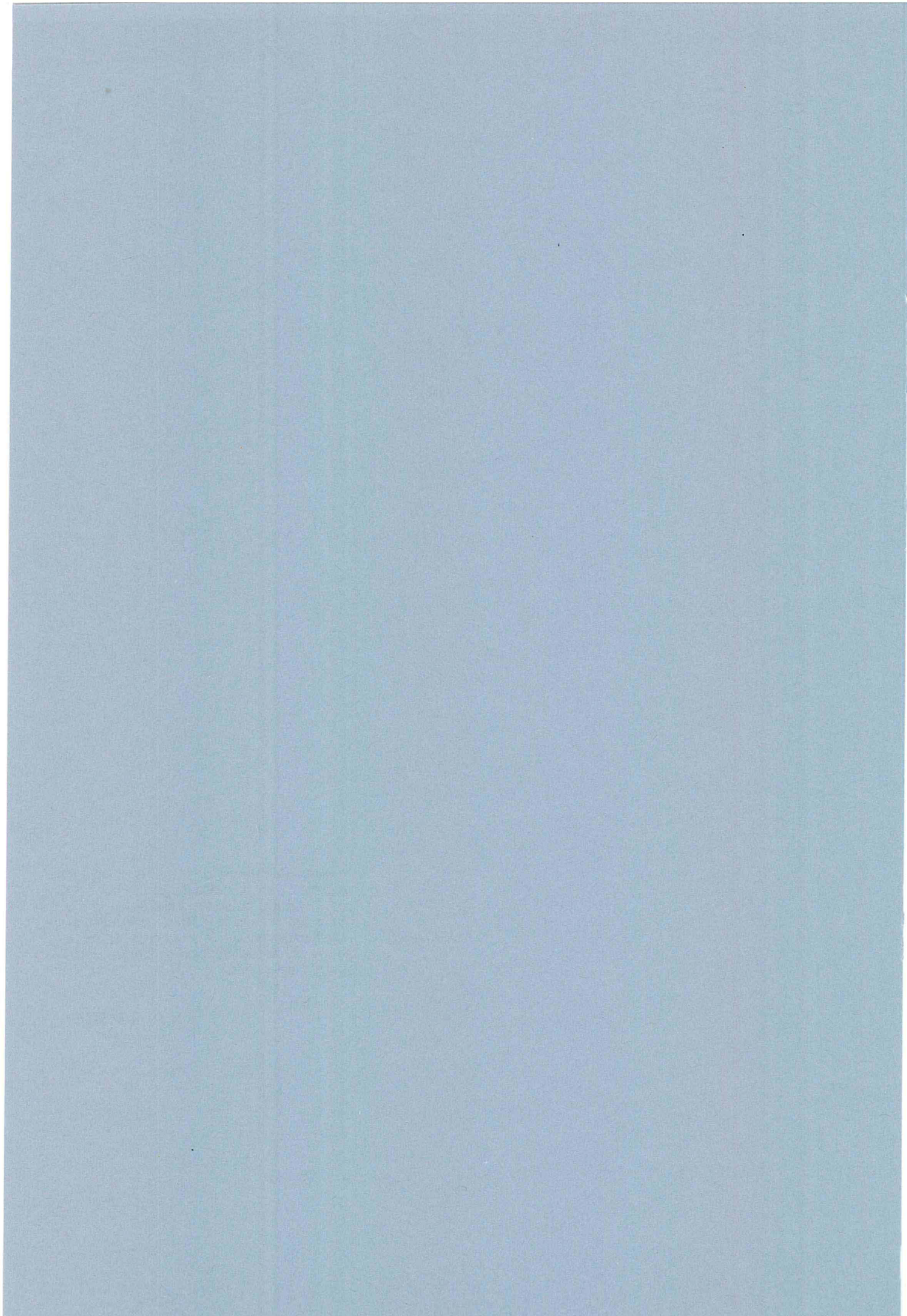
ABBREVIATIONS

A.S.A.	Active Surface Area
C.S.R.	Coke Strength after Reaction
D.T.G.	Vitesse de Gazéification (% mn ⁻¹)
I.G.	Indice de Gonflement
M.V.	Matière Volatile
O.M.	Orientation Moléculaire
P.R.V.	Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite
R.S.A.	Reactive Surface Area
T.D.G.	Température de Début de Gazéification
T.G.	Taux de Gazéification (%)
T.P.D.	Thermal Programmed Desorption
U.S.B.	Unité Structurale de Base

INTRODUCTION

Nosotros (la indivisa divinidad que opera en nosotros) hemos soñado el mundo. Lo hemos soñado resistente, misterioso, visible, ubicuo en el espacio y firme en el tiempo ; pero hemos consentido en su arquitectura tenues y eternos intersticios de sinrazon, para saber lo que es falso.

Jorge Luis BORGES



INTRODUCTION

Depuis qu'Abraham DARBYL prépara avec succès en 1735 [1] un coke de houille utilisable pour la fabrication de la fonte, les techniques d'élaboration du coke ont considérablement évolué. Ainsi au début du XIXème siècle, les fours COPPEE préfiguraient nos fours modernes : chambres horizontales, parois verticales chauffées par le gaz recyclé.

Si la coulée du fer par méthode directe remonte à l'antiquité, ce n'est qu'à partir du XVème siècle que la fonte sera produite par les hauts fourneaux. A partir de 1840, avec la substitution systématique du coke au charbon, la taille des hauts fourneaux va croître sans cesse. En un peu plus de 100 ans, la productivité est multipliée par 1000. Cette augmentation de productivité est d'autant plus importante que les industries de transformation des charbons et d'autres matériaux carbonés, travaillent à la limite de la rentabilité. Elles doivent impérativement valoriser au maximum tous les produits obtenus et en particulier les solides qui en constituent la majeure partie.

Les progrès enregistrés n'ont été possibles que grâce à une meilleure connaissance des charbons et des phénomènes de carbonisation dans le four à coke ce qui a permis d'augmenter la qualité du coke.

Les domaines d'utilisation industrielle des cokes sont variés : sidérurgie, fonderie, électrometallurgie, métallurgie de l'aluminium, etc...

Trois rôles principaux sont assignés au coke : chimique, mécanique et thermique. Nous les illustrerons par l'exemple de l'élaboration des fontes au haut fourneau. Le coke doit à la fois permettre la réduction des oxydes de fer du minerai par l'action du CO issu de la gazéification du coke (rôle chimique), supporter la charge du minerai (rôle mécanique) et enfin apporter les calories

nécessaires à la fusion du métal (rôle thermique). Si l'on établit le bilan matière du carbone dans un haut fourneau, 25 à 30 % est gazéifié, 65 à 70 % est brûlé et 5 % est inclus dans la fonte (carburation).

Chaque rôle peut être caractérisé par une propriété. Ainsi le rôle thermique pourra être estimé par le pouvoir calorifique, le rôle mécanique par la résistance à la fragmentation et le rôle chimique par la réactivité. L'ensemble de ces propriétés constitue la valeur d'usage d'un coke.

La valeur d'usage de la réactivité est très variable en fonction des utilisations :

. pour la fonderie et la métallurgie de l'aluminium (électrodes), la réactivité doit être faible voire nulle.

. pour la sidérurgie, la réactivité devra être plus forte et adaptée à la nature chimique du minerai (état d'oxydation du fer).

. l'électrometallurgie nécessite, quant à elle, des réactivités élevées.

On conçoit donc qu'un cokier ait l'obligation de fournir un "service à la carte" et donc d'adapter la nature de sa production en fonction de l'utilisation des cokes. En conséquence, il devra être capable de prévoir la pâte à coke et les conditions d'élaborations les mieux adaptées à une réactivité de coke demandée.

Cette notion de réactivité est très importante et traduit l'aptitude d'un matériau solide (le coke dans notre cas) à réagir, le plus souvent avec un gaz, réaction hétérogène. Selon la nature du gaz (CO_2 , H_2O , O_2 , H_2 ...) on distingue la carboxy-, la vapo-, l'oxy-, l'hydroréactivité qui dans des conditions données sont caractérisées à partir des vitesses de réaction.

La connaissance de la vitesse de réaction est essentielle et dépend de la surface réagissante c'est-à-dire, pour les corps poreux, de son étendue, de son accessibilité et de sa réactivité propre. L'étendue de la surface comme son accessibilité est directement reliée à la texture poreuse du matériau.

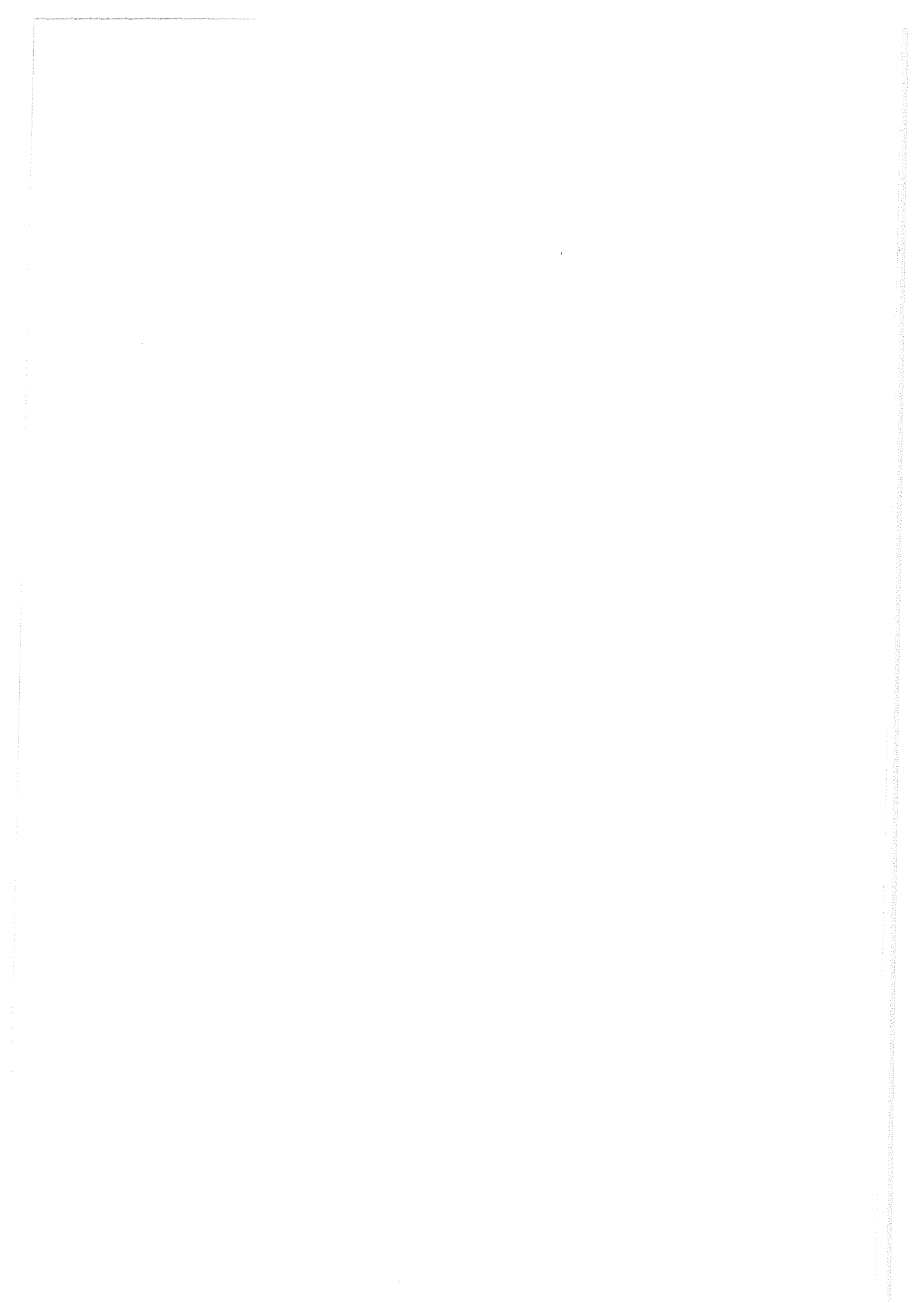
Dans la partie haute du haut-fourneau le coke est gazéifié à une température de l'ordre de 900 - 1000°C, température suffisamment basse pour que la réaction $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$ ne se déroule pas uniquement à la périphérie des grains de coke mais également à l'intérieur de la porosité, ainsi la texture du coke évolue tout au long de sa gazéification.

Nous voyons donc que la connaissance de la cinétique de gazéification est très importante de même que celle de la texture et de son évolution au cours de la réaction.

Un autre paramètre important à connaître dans le cas des réactions hétérogènes est l'état de la surface en contact avec les réactifs. En effet, toute la surface ne réagit pas, la réaction a lieu essentiellement au niveau des sites actifs comme par exemple les atomes de bordure.

Ainsi le plan de cette étude se décompose en six parties :

Après avoir posé la problématique de cette étude, nous examinerons la cinétique de la gazéification des coques. Puis nous étudierons la texture poreuse et son évolution en premier lieu à l'aide de méthodes d'accessibilité et en second lieu à l'aide d'une méthode de visualisation. La concentration en sites actifs sera examinée par une technique choisie après examen de la bibliographie relative à ce sujet. La confrontation et l'étude des résultats obtenus nous permettra de tirer les enseignements de cette étude.

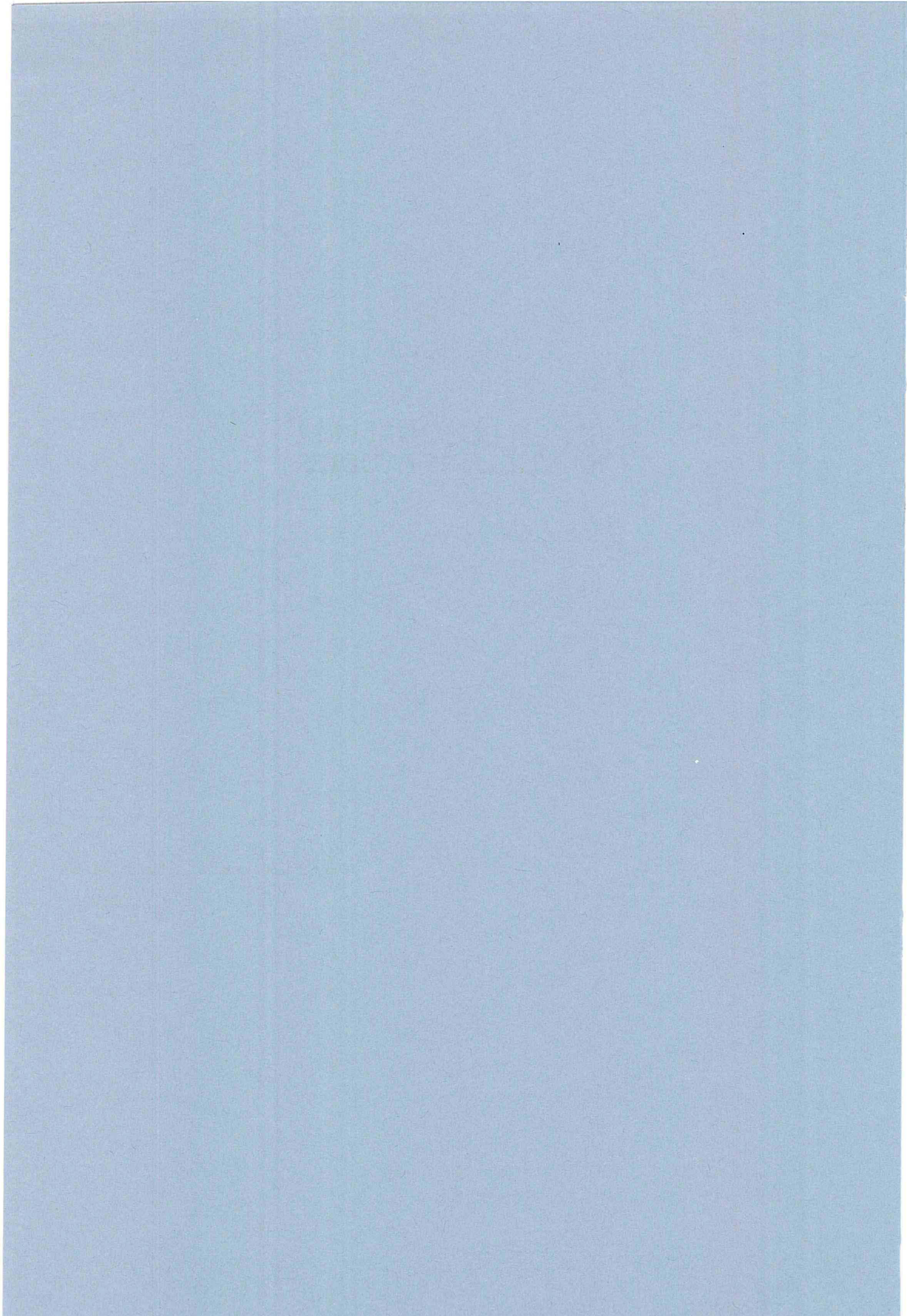


CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME ECHANTILLONS ETUDIES

Che, non men che saper, dubbiar m'aggrada.

DANTE



Chapître I :

POSITION DU PROBLEME ECHANTILLONS ETUDIES

I.1. Position du problème :

I.1.1. Introduction :

D'une façon générale, nous appellerons coke le produit issu de la pyrolyse vers 1000°C, à l'abri de l'air, de matériau carboné (charbon, saccharose, ...) [2].

Un coke industriel est obtenu à partir d'une pâte à coke pyrolysée vers 1000°C. Celle-ci comportait dans le passé un ou deux charbons à coke, c'est-à-dire donnant seuls de bons cokes après pyrolyse. La difficulté de trouver de bons charbons à coke, les problèmes d'approvisionnement (introduction de plus en plus importante de charbons étrangers : AUSTRALIE, AFRIQUE DU SUD, U.S.A...)* imposent de fabriquer des pâtes à coke contenant 4 à 5 constituants et même 20 comme au JAPON. On y introduit de plus des résidus de cokéfaction (brais, semi-cokes, poussières de coke), des charbons peu cokéfiabiles (qui ne donnent des cokes avec des propriétés satisfaisantes que lorsqu'ils sont co-pyrolysés avec des additifs).

* Importations françaises en 1989, 18 Mt dont AFRIQUE DU SUD 0,9 Mt, U.S.A. 6,2 Mt, AUSTRALIE 2,6 Mt, d'après les statistiques annuelles des Charbonnages de France, édition 1990.

I.1.2. Importance de la réactivité :

Lors de son utilisation, en particulier dans le haut-fourneau, le coke se trouve à haute température en contact d'une substance oxydante telle que le CO₂ ou un oxyde métallique (Figure 1) ; on dit qu'il est plus ou moins réactif suivant que la réaction se fait plus ou moins vite ou plus ou moins aisément. Si une telle définition n'est pas précise, c'est parce que la notion de réactivité ne l'est pas non plus dans l'esprit de beaucoup d'utilisateurs de coke.

D'ailleurs ce n'est que récemment que les hauts-fournistes ont pris conscience de l'importance de la réactivité dans la marche du haut-fourneau. Il a été montré [3] que dans le haut-fourneau 1 de OITA une diminution de la réactivité (CSR*) du coke conduirait à une augmentation de la quantité de métal coulé.

Cette notion de réactivité est très importante : le rôle principal du coke de fonderie est de fournir de la chaleur au cubilot, aussi doit-il être peu réactif avec le CO₂ car la réaction $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ est endothermique tandis que dans le haut-fourneau cette réaction doit être contrôlée afin de produire la quantité nécessaire de CO qui assure la réduction des oxydes de fer.

Le CSR (Coke Strength after Reaction) est un indice de résistance mécanique du coke après gazéification sous CO₂ (120 mn à 1100°C) [4]. Après cette gazéification, le coke est soumis à un essai de résistance mécanique en tambour puis tamisé ; le pourcentage pondéral de refus donne la valeur du CSR. Il paraît exister une relation linéaire entre le CSR et la réactivité.

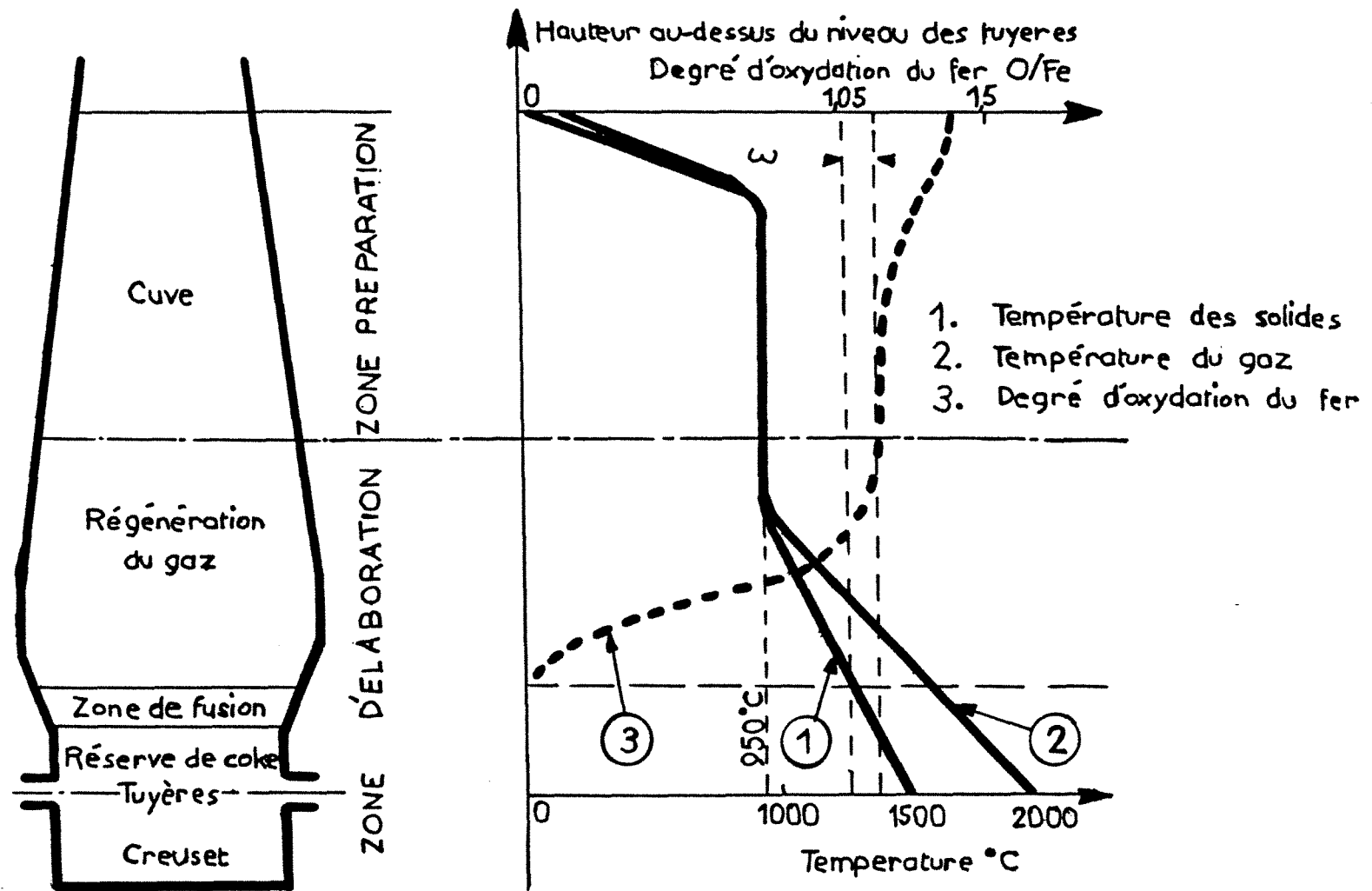


FIGURE 1 : FONCTIONNEMENT DU HAUT-FOURNEAU

Cette réaction de gazéification est un phénomène particulièrement complexe car il se déroule à l'interface gaz-solide d'un solide poreux (dont seulement une partie de la porosité est accessible) et consommable ce qui conduit à une évolution continue de la texture tout au long de la gazéification.

La cinétique de ces réactions dépend donc de l'étendue et de l'accessibilité de la surface mais aussi de la réactivité propre de celle-ci.

Ainsi pour comprendre et donc pour essayer de prévoir la cinétique de gazéification il devient nécessaire de connaître l'évolution de la texture poreuse des cokes au cours de la gazéification ainsi que l'état de la surface réagissante.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons examiner le principal précurseur des cokes qu'est le charbon puis les divers phénomènes conduisant à l'obtention du coke tel que nous allons l'étudier.

Après avoir défini ce que l'on appelle réactivité, nous considérerons les réactions de gazéification se déroulant en géométrie restreinte (milieux poreux) et pour clore cette partie nous présenterons les divers échantillons de cokes que nous avons étudiés.

I.2. Les charbons :

I.2.1. Généralités :

Les charbons sont des matériaux physiquement et chimiquement hétérogènes, constitués essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Des "impuretés minérales" sont réparties dans toute la masse du charbon ; leur état de dispersion est très différent d'un échantillon à l'autre et à l'intérieur même d'un échantillon donné.

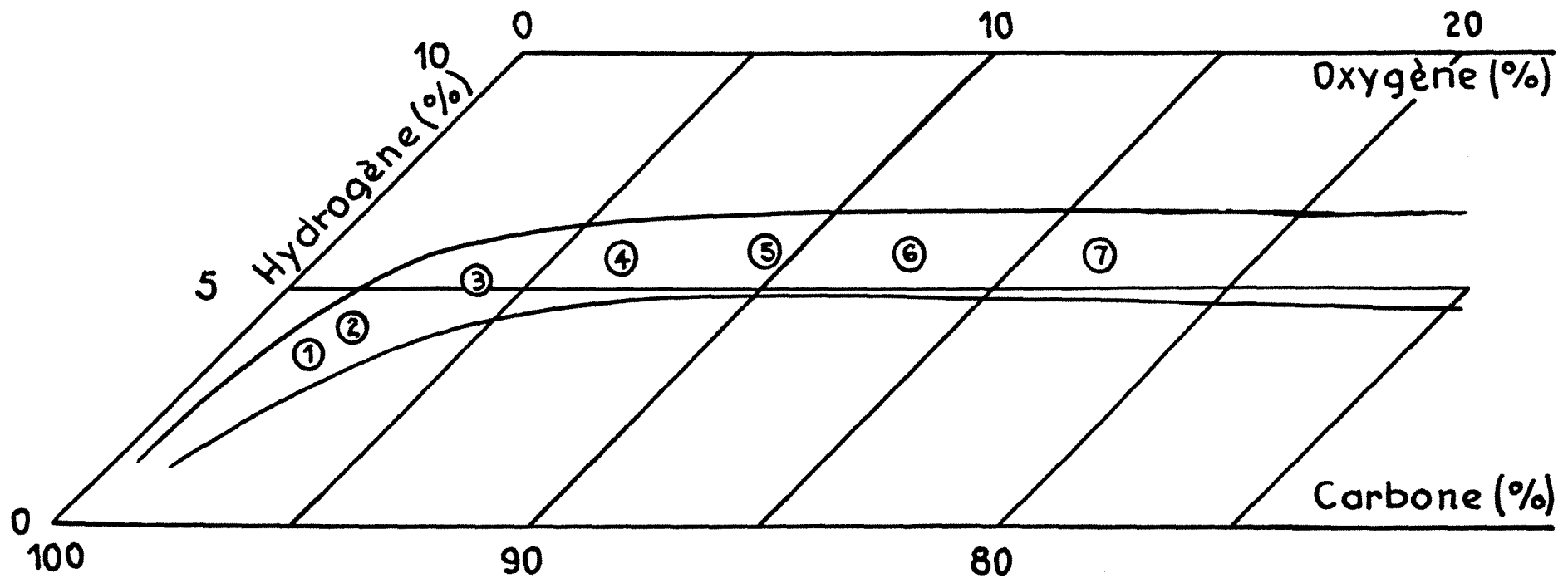
Les charbons résultent de l'accumulation de débris végétaux ultérieurement recouverts, comprimés et graduellement transformés en une roche organique en passant par les stades successifs : tourbe, lignite, charbon bitumineux et enfin anthracite. Au cours de ces transformations, il y a un enrichissement en carbone et un appauvrissement en oxygène ce qui a pour conséquence de diminuer l'indice des matières volatiles. Ce processus est appelé houillification (on appelle rang le degré de houillification). Si on porte sur un diagramme triangulaire C - O - H (Figure 2) les points correspondant à la composition des différents charbons, ceux-ci se situent à l'intérieur d'une bande étroite, représentatifs du chemin de houillification.

L'examen, au microscope optique révèle qu'un charbon est un agrégat de substances, physiquement distinctes et chimiquement différentes, appelées macéraux (fraction organique) et minéraux (fraction minérale).

La matière organique à l'origine des macéraux a une composition différente (lignines, cuticules, spores, cires, résines) selon la nature des plantes accumulées dans le bassin de sédimentation et le degré d'avancement de leur décomposition bactérienne et thermique. Ces macéraux sont classés, pour toutes les applications pratiques, en trois groupes :

- . Vitrinite.
- . Exinite
- . Inertinite [5].

La vitrinite est le groupe macéral prédominant dans la plupart des veines de charbon de l'hémisphère nord dont il constitue généralement plus de 70 à 80 % ; aussi les propriétés d'ensemble d'un charbon reflètent-elles essentiellement celles de sa vitrinite.



- | | |
|----------------------|------------------|
| ① anthracites | ⑤ flambants gras |
| ② maigres | ⑥ flambants secs |
| ③ gras courte flamme | ⑦ lignites |
| ④ gras longue flamme | |

FIGURE 2 : COMPOSITION DES CHARBONS NATURELS

I.2.2. Paramètres de rang :

Au cours de la houillification, les paramètres caractérisant les charbons (teneur en C, O, H ; matières volatiles (M.V.), pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV), ...) évoluent de manière monotone et un critère de rang doit permettre de repérer la position des charbons le long de la chaîne évolutive qui a conduit progressivement les débris végétaux initiaux aux tourbes, aux lignites, aux houilles et finalement aux anthracites. La Figure 3 représente l'évolution de certains paramètres de rang (M.V., O, H et PRV) en fonction de la teneur en carbone.

Très souvent, le rang est caractérisé par l'indice de matières volatiles sur sec et pur ou par le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV) d'une lumière monochromatique déterminé sur la colinite, le macéral d'apparence le plus homogène du groupe le plus caractéristique des propriétés de la plupart des charbons, la vitrinite. L'avantage de choisir le pouvoir réflecteur comme critère de rang est que c'est un paramètre qui est déterminé rapidement à l'aide d'un appareil automatisé et il permet de déceler si le charbon examiné est homogène ou constitué d'un mélange dont les proportions des composants peuvent être appréciées avec une bonne approximation. Pour certaines utilisations, par exemple la cokéfaction, une telle distinction est absolument primordiale. Mais il existe des charbons de même PRV qui sont différents chimiquement et donnent des coques différents ; cela est particulièrement vrai lorsque l'on compare des charbons de l'hémisphère nord avec ceux de l'hémisphère sud, riches en inertinites.

I.2.3. Constitution chimique :

L'aromaticité, la condensation, les groupement fonctionnels, la structure des charbons, leur évolution au cours de la houillification et de la carbonisation

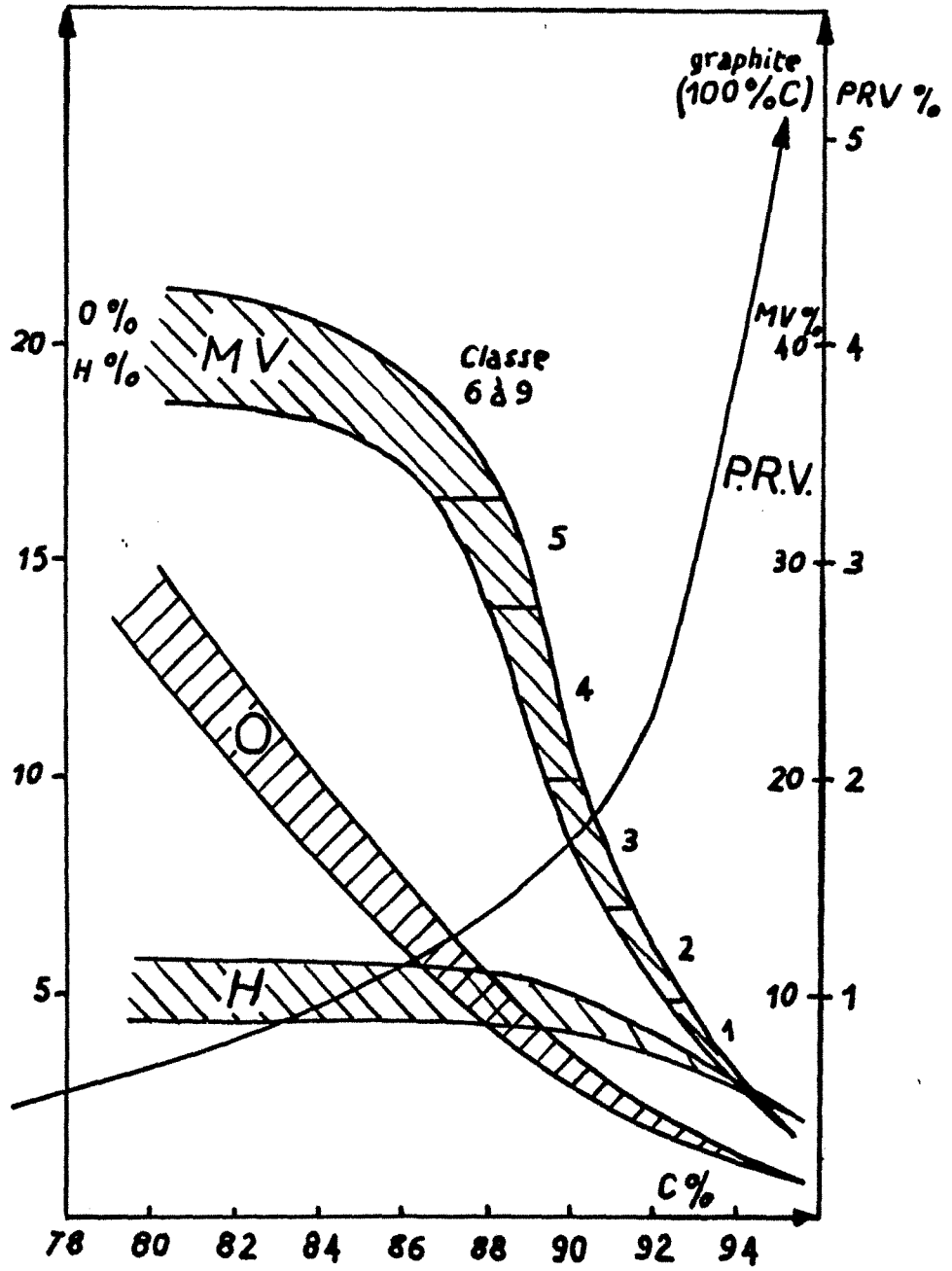


FIGURE 3 : PRINCIPAUX CRITERES DE RANG

sont étudiés depuis longtemps [6-7]. Les techniques plus performantes dont on dispose actuellement ont permis de confirmer, de préciser et parfois de visualiser les représentations structurales auxquelles on était parvenu. Des formules ont été proposées pour représenter la molécule de charbon comme celle de WISER [7-8] ; elles diffèrent peu entre elles. On s'accorde à considérer les charbons comme formé d'unités structurales polyaromatiques planes formées de l'empilement de feuillets contenant en moyenne 3 à 10 cycles condensés puis plusieurs dizaines pour les charbons très houillifiés (teneur en carbone supérieure à 95 %) ; la fraction non aromatique est essentiellement constituée de cycles hydroaromatiques, c'est-à-dire aromatiques partiellement hydrogénés et de cycles naphténiques ou cycloparaffiniques ou encore alicycliques, c'est-à-dire complètement hydrogénés, à côté de quelques chaînes alkyles le plus souvent réduites à des groupes méthyles CH_3 . Ces systèmes condensés forment les "unités monomères", reliées entre elles dans la "macromolécule" de charbon soit par des liaisons directes C-C, soit surtout par des ponts dont les deux types prépondérants sont les ponts méthyléniques - CH_2 - et les ponts éthers - O - [8].

De nombreux travaux, notamment par diffraction des rayons X et par Résonance Magnétique Nucléaire, montrent que la houillification dans les sédiments et la carbonisation artificielle dans un four conduisent à l'aromatisation du matériau et à l'apparition de façon très précoce de petits ensembles polyaromatiques d'une taille de l'ordre du nanomètre. Il a été montré que ces ensembles sont communs à tous les matériaux carbonés et en constituent les Unités Structurales de Base ou U.S.B. (Figure 4). Grâce à la microscopie électronique en transmission, ces U.S.B. ont pu être visualisées [9, 10].

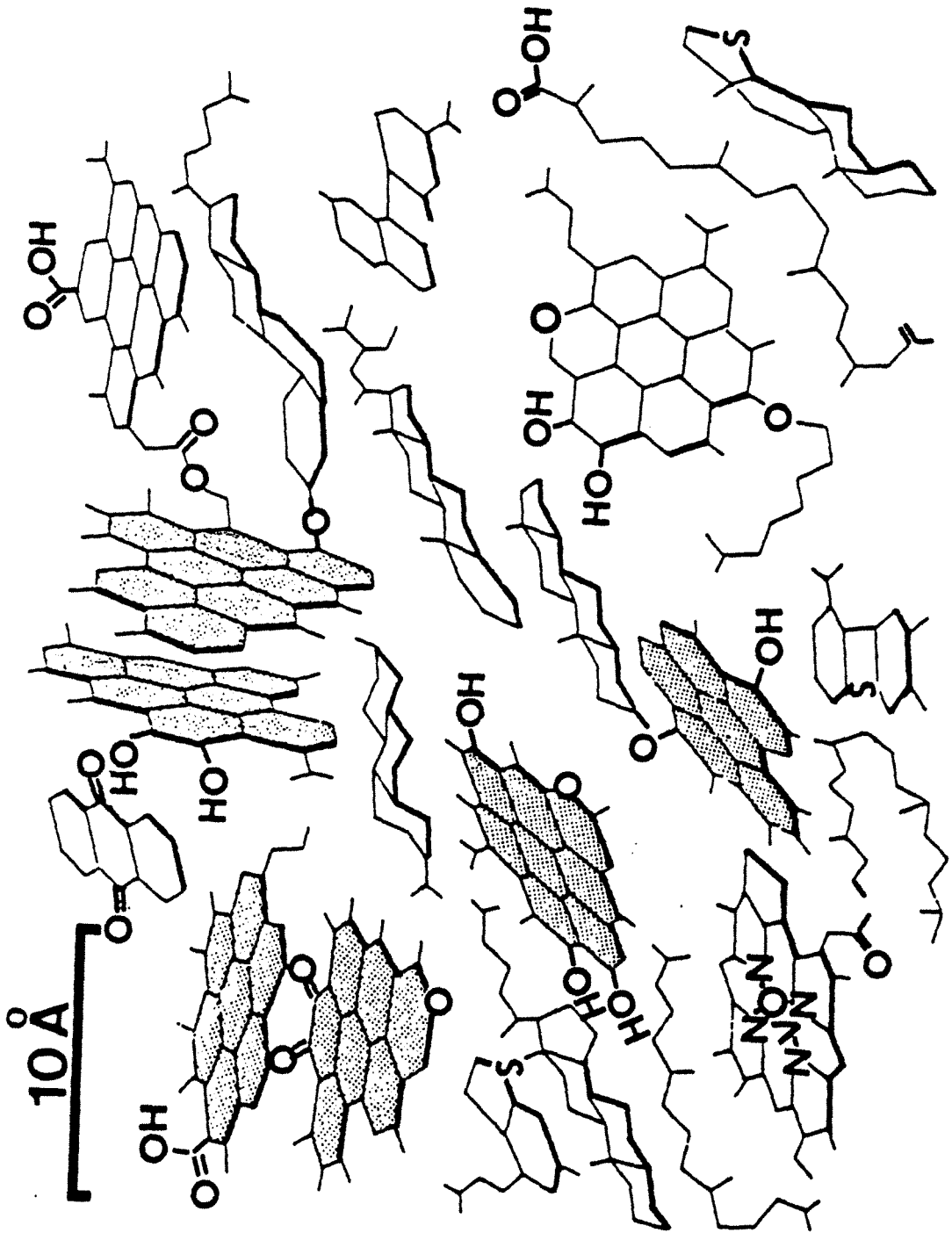


FIGURE 4 · EXEMPLE D'U.S.B. (représentées en grisé) AU SEIN D'UNE MATIERE ORGANIQUE.

I.2.4. Pyrolyse :

Quand on chauffe un charbon à l'abri de l'air à une vitesse de quelques degrés par minute, on peut mettre en évidence quatre domaines de température dans lesquels apparaissent des phénomènes très différents [8].

- Au dessous de 350°C : Au moins pour les houilles et les anthracites, le seul phénomène qui peut être observé pratiquement est la désorption des gaz déjà présents à l'intérieur des pores.

- Entre 350 et 500°C : il se produit un dégagement des goudrons qui, en masse, représentent la plus grande part des matières volatiles et, pour les charbons de rang moyen, un ramollissement suivi d'une resolidification en semi-cokes. On est ainsi amené à distinguer les charbons de bas rang (MV > 38-40 %, PRV < 0,65-0,75 %) infusibles ; les charbons de rang moyen, cokéfiant et les charbons de haut rang (MV < 16-18 %, PRV > 1,5-1,7 %) de nouveaux infusibles.

- Entre 500 et 1000°C : Il se dégage d'abord surtout du méthane, du monoxyde de carbone (600-800°C) et de l'hydrogène.

- Au-dessus de 1000°C : La perte de poids est pratiquement nulle et il ne se produit plus que des réactions à l'état solide, telles que la réduction d'une partie des matières minérales par le carbone, l'élimination du soufre et dans certains cas la graphitisation entre 2500 et 3000°C.

La pyrolyse a donc deux conséquences principales :

La première consiste dans la "purification" chimique de la pâte à coke (carbonisation) puisqu'elle s'accompagne d'un dégagement de matières volatiles condensées (brais, goudrons) ou non (gaz) entraînant en leur sein la majorité de

l'hydrogène et de l'oxygène, ce qui enrichi le coke en carbone ; il s'agit donc là d'une carbonisation.

La seconde conséquence est l'obtention d'un solide compact pour les charbons à cokes. C'est vers 400-500°C que le précurseur carboné passe par une phase plastique plus ou moins prononcée durant laquelle s'opère la principale réorganisation du matériau. On obtient alors vers 500°C un solide cassant (le semi-coke) dont les caractéristiques texturales et/ou structurales, seront peu modifiées jusque vers 1000°C (stade coke).

I.3. LE COKE :

I.3.1. Généralités :

La fabrication de coke compact n'est possible qu'avec les charbons qui passent par une fusion plastique pendant laquelle peuvent avoir lieu des réorganisations structurales.

Industriellement les charbons cokéfiabiles sont caractérisés par un indice de matières volatiles de 14 à 40 % environ et un pouvoir réflecteur de la vitrinite de 0,6 à 2 % environ. La cokéfaction est réalisée en l'absence d'air dans des fours parallélépipédiques (10-12 m de long, 3,5 à 7 m de haut, 0,5 à 0,7 m de large) chauffés par les plus grandes parois latérales à une température de l'ordre de 1000°C [11].

Le remplissage du four en charbon ou enfournement peut se faire suivant différentes techniques :

- Par gravité : le charbon est versé par le haut du four.

- Pilonné : on réalise un pain de charbon que l'on introduit latéralement dans la cellule.

- Préchauffé : le charbon sec et préchauffé est introduit par gravité mais sous atmosphère inerte pour éviter son inflammation à l'air.

- Moulé : une partie de la charge est compactée sous forme de boulets. Ces boulets sont mélangés à des fines de coke et chargés par gravité.

Ces différentes techniques permettent d'obtenir des densités de chargement (masse de charbon par m³ de four) différentes suivant les cas et d'utiliser des charbons peu cokéfiant (l'enfournement pilonné a été développé pour la cokéfaction des charbons lorrains considérés comme mauvais charbons à coke). De plus, toutes choses égales par ailleurs, la densité de chargement influence les caractéristiques du coke obtenu; l'accroissement de la densité de chargement augmente la résistance mécanique du coke [12].

I.3.2. Formation de la microtexture des cokes :

Le charbon (principal précurseur du coke) est formé d'U.S.B. réticulées par différents groupes chimiques et d'une phase moléculaire formée de molécules hydrocarbonées plus ou moins lourdes.

Lors de la pyrolyse, vers 400-500°C, les U.S.B. sont plus ou moins complètement libérées. La rupture des chaînes aliphatiques et des morceaux de la phase macromoléculaire forment un milieu suspensif pour les U.S.B., comparable à un brai et appelé métaplaste, riche en hydrogène. On passe alors macroscopiquement par une phase plastique.

Les teneurs respectives en métaplaste (donc en hydrogène) et en oxygène ont un rôle prépondérant pendant ce stade. En effet, alors que la phase moléculaire joue le rôle d'un solvolysant facilitant la parallélisation des U.S.B. pour former des domaines d'orientation moléculaire, l'oxygène lui est un réticulant (ponts oxygénés, consommation d'hydrogène) qui limite la mobilité des U.S.B. et donc la formation des domaines d'orientation moléculaire (O.M.). Quand tout le métaplaste a été éliminé sous forme de matières volatiles (condensables ou non), on passe au semi-coke ; les U.S.B. ne peuvent plus bouger et restent figées [13]. Les pores sont essentiellement dus aux vides créés par la désorientation des domaines d'O.M. (Figure 5), lors de la resolidification, (nous les appellerons "pores microtexturaux") auxquels s'ajoutent de très grands pores (de 0,1 μm à quelques cm) que nous attribuons aux bulles de dégazage des matières volatiles. Etant donné la surface qu'ils développent par rapport aux pores microtexturaux, ces pores de dégazage sont parfois négligés, selon la nature des phénomènes étudiés.

L'augmentation de température jusqu'à 1000°C entraîne principalement une élimination d'une partie des hétéroatomes restants et une augmentation du parallélisme entre U.S.B. tendant vers des couches continues au sein d'un domaine d'O.M. avec des bords libres. Alors que le diamètre des domaines d'O.M. reste à peu près constant du semi-coke au coke, l'épaisseur des domaines d'O.M. décroît sensiblement, d'où le développement de vides de plus en plus grands.

Outre la nature du précurseur, la texture finale d'un coke est aussi fortement influencée par les conditions de la pyrolyse. Ainsi, la vitesse de pyrolyse joue considérablement sur le couple formation/diffusion du métaplaste et donc sur sa concentration pendant la phase plastique et de là sur la taille des domaines d'O.M. [14, 15].

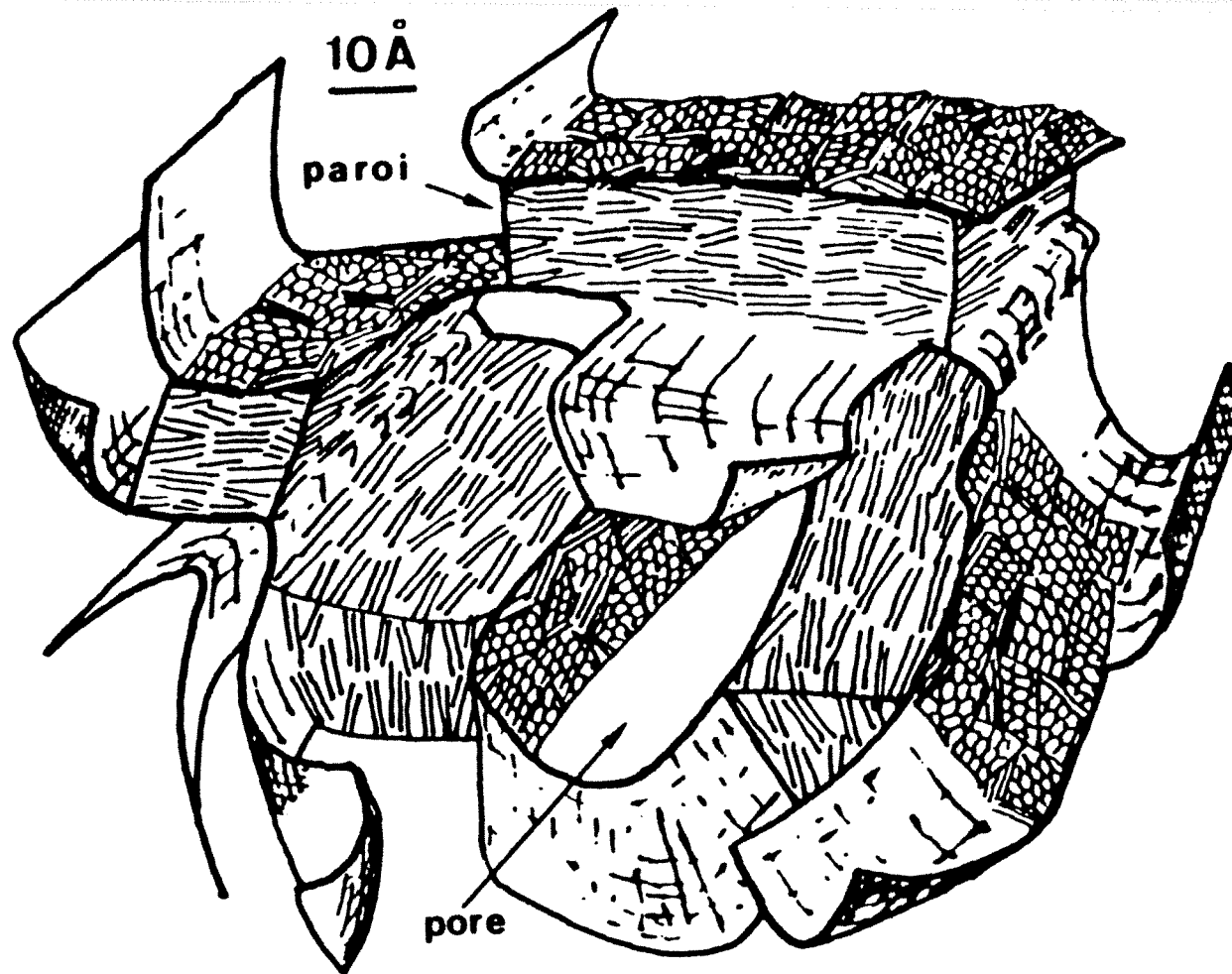


FIGURE 5 : MODELE DE LA MICROTEXTURE D'UN CARBONISAT (comparable à un paquet de feuilles de papier froissé) MONTRANT LA POROSITE ET L'ETENDUE DE L'ORIENTATION MOLECULAIRE (OM).

I.4. DEFINITION DE LA REACTIVITE :

Le terme réactivité recouvre des notions très diverses si bien qu'il est nécessaire de préciser ce qu'on entend par réactivité. La notion de réactivité est généralement liée à la vitesse de réaction d'un matériau vis à vis d'un gaz déterminé, dans des conditions données.

Si l'on suit la perte de masse d'un échantillon au cours d'une gazéification, la vitesse de gazéification à l'instant t est donnée par :

$$V = - \frac{dm}{dt} \quad (1)$$

V étant la tangente à la courbe $m = f(t)$ (le signe $-$ est mis pour obtenir une valeur positive).

A cette valeur de V correspond une usure U exprimée en % et donnée par :

$$U = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

m_0 et m étant respectivement les masses de l'échantillon au temps initial et au temps t .

En divisant cette valeur de V par la masse m effectivement présente au temps t , on obtient la réactivité massique instantanée R :

$$R = - \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad (3)$$

Pour caractériser la réactivité d'un échantillon entre le moment initial et une usure U , on peut prendre la réactivité moyenne \bar{R}_u :

$$\bar{R}_u = - \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{m_0} \quad (4)$$

Cette expression est inversement proportionnelle au temps nécessaire pour atteindre une usure U , elle a l'inconvénient de donner la même importance aux diverses valeurs de R durant la gazéification, alors que la réactivité a d'autant plus d'importance que la masse à laquelle elle se rapporte est plus grande. Ceci est particulièrement sensible à forte usure, à faible et moyenne usure ($U < 25-30 \%$) l'effet est réduit. Pour palier à cela, quelquefois on utilise la réactivité intégrale R_i définie par :

$$R_i = \frac{1}{U} \int_0^U \frac{dm}{dt} dU \quad (5)$$

Au niveau industriel, on utilise divers autres indices de réactivité :

- La température de seuil de gazéification qui indique en température croissante le début de la gazéification [17]. Cet indice dépend particulièrement des conditions expérimentales en particulier de la sensibilité des appareils de mesures et de la vitesse de montée en température.
- La réactivité CSR qui, comme nous l'avons indiqué précédemment, est un indice de résistance mécanique mais serait bien corrélé avec la réactivité [4] .

- On utilise également comme indice de réactivité le temps nécessaire pour obtenir une usure donnée ou la perte de masse atteinte après d'un temps t de gazéification, cela pour des conditions expérimentales données. Ces différentes valeurs correspondent sensiblement à la réactivité moyenne.

Cette liste n'est pas exhaustive mais donne les principales tendances actuelles en matière de définition de réactivité. Pour notre part nous utiliserons la réactivité instantanée R et la réactivité moyenne \bar{R}_u .

I.5. GAZEIFICATION :

Pour les matériaux carbonés, il est bien connu que ce sont les bords de couches aromatiques qui sont réactifs alors que les plans ne le sont pas [18]. Ainsi, la densité de bords de couches aromatiques par unité de volume est d'autant plus grande que la taille d'un domaine d'O.M. est petite. Par conséquence, la réactivité devrait augmenter lorsque la taille des domaines d'O.M. diminue, c'est ce que B. DUVAL [19] a constaté en vapogazéification en considérant la réactivité intégrée sur l'ensemble de la réaction.

Ces bords de couches ou atomes de bord également appelés sites actifs réagissent, dès qu'ils en ont la possibilité, avec diverses molécules pour former des complexes de surface ou groupements fonctionnels. L'étude de ces groupements fonctionnels a été effectuée au laboratoire par microcalorimétrie d'adsorption de réactif gazeux [20, 21] et a permis de caractériser et de dénombrer ces groupements ce qui revêt une très grande importance pour l'étude de la réactivité puisqu'on peut ainsi doser la concentration en sites actifs.

Un autre facteur qui influence la réactivité est la présence d'impuretés minérales ayant une activité catalytique ou inhibitrice, leur efficacité est naturellement fonction de leur dispersion.

D'une manière générale, la vitesse d'une réaction qui a lieu à la surface d'un solide dépend de l'acte chimique, des échanges thermiques mais aussi de la façon dont le réactif parvient à chaque élément de la surface réagissante. Selon les conditions opératoires, la réactivité et l'accessibilité de la surface du solide, c'est la cinétique chimique ou la cinétique physique qui est limitative. La texture poreuse du solide joue donc un rôle déterminant sur le régime réactionnel qui peut être cinétique, diffusionnel interne ou diffusionnel externe.

Ces différents régimes ont été particulièrement étudiés en vue de l'utilisation des catalyseurs poreux dont on connaît l'importance. Dans les gazéifications de coques les faits sont plus complexes car la texture poreuse du solide est modifiée au cours de la réaction même dont elle dépend.

I.5.1. Signification des mesures cinétiques dans les réactions gaz-solide :

I.5.1.1. Régime réactionnel :

Pour une réaction gaz-solide, la vitesse mesurée est le résultat de différents phénomènes : *acte chimique*, *transferts de matière* et de *chaleur*, vers ou depuis la surface réagissante. Pour l'instant nous considérons la compétition qui existe entre la vitesse de l'acte chimique et celle de l'apport du réactif. En effet, chaque molécule doit se déplacer dans le lit d'échantillon, traverser la couche limite avant d'atteindre la surface externe d'un morceau de solide où elle pourra réagir. Ces transports externes dépendent des conditions expérimentales et nous notons C_0 la concentration du réactif à la surface externe du solide.

Si la réaction est très rapide, les molécules réagiront dès qu'elles atteindront la surface externe du solide. Même s'il est poreux, la réaction n'aura pas lieu à l'intérieur, la vitesse sera limitée par la diffusion externe. L'énergie d'activation apparente est très faible ($E \approx 0$).

Par contre, lorsque la réaction est très lente devant l'apport de réactif, la concentration C_0 reste constante en tout point de la surface interne du solide poreux. Chaque élément de l'aire A de la surface participe également à la réaction qui a lieu en régime cinétique ou chimique. La vitesse mesurée V est alors celle de l'acte chimique. L'énergie d'activation apparente correspond à l'énergie réelle de l'acte chimique.

Si les vitesses de la réaction et de la diffusion du réactif dans la porosité du solide sont du même ordre, il s'établit un gradient de concentration qui diminue de l'extérieur vers l'intérieur des grains et peut s'annuler avant de parvenir au centre. La participation à la réaction, d'un élément de surface dépend de son accessibilité. Celle-ci est d'autant plus difficile que l'élément est localisé plus profondément dans un pore plus étroit. En moyenne l'efficacité diminue quand la dimension a , caractéristique des grains ou morceaux augmente et quand le rayon équivalent r des pores diminue. Ce régime de diffusion interne est fréquent en particulier dans les réactions de gazéification lorsque l'acte chimique n'est pas suffisamment rapide pour que la diffusion externe ne soit pas limitative. En effet, la porosité s'ouvre jusqu'où les molécules pénètrent. Dans ce cas, l'énergie d'activation apparente correspond à la moitié de l'énergie d'activation de l'acte chimique, dans le cas où il n'y a pas modification de la texture poreuse.

La distinction entre les trois régimes est souvent délicate à faire surtout dans le cas des gazéifications au cours desquelles la texture poreuse est modifiée par la

réaction elle-même. La Figure 6 donne les limites des trois régimes dans le cas de la gazéification du coke dans le haut-fourneau. Ces limites ont été placées à 900 et 1250°C.

1.5.1.2. Paramètres cinétiques et diffusionnels :

Dans le cas d'une surface parfaitement accessible, la vitesse d'une réaction gaz-solide qui admet un ordre n par rapport au réactif et une énergie d'activation E est donnée par une expression de la forme :

$$V = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C^n A \gamma \quad (6)$$

k_0 est une constante dont la valeur est déterminée en fonction des unités utilisées pour les différentes grandeurs.

R et T désignent la constante des gaz parfaits et la température thermodynamique de l'expérience.

C la concentration du réactif qui est la même en tout point de la surface du solide.

A et γ sont caractéristiques de cette surface, l'un mesure l'étendue de l'aire, l'autre est un coefficient d'activité ; γ est fonction du nombre de sites actifs par unité de surface et de leur énergie.

La diffusion interne dans la texture poreuse d'un grain est provoquée par le gradient de concentration d'un type de molécules m de la périphérie au centre du grain ou le long d'un pore. Elle est représentée par la Loi de FICK.

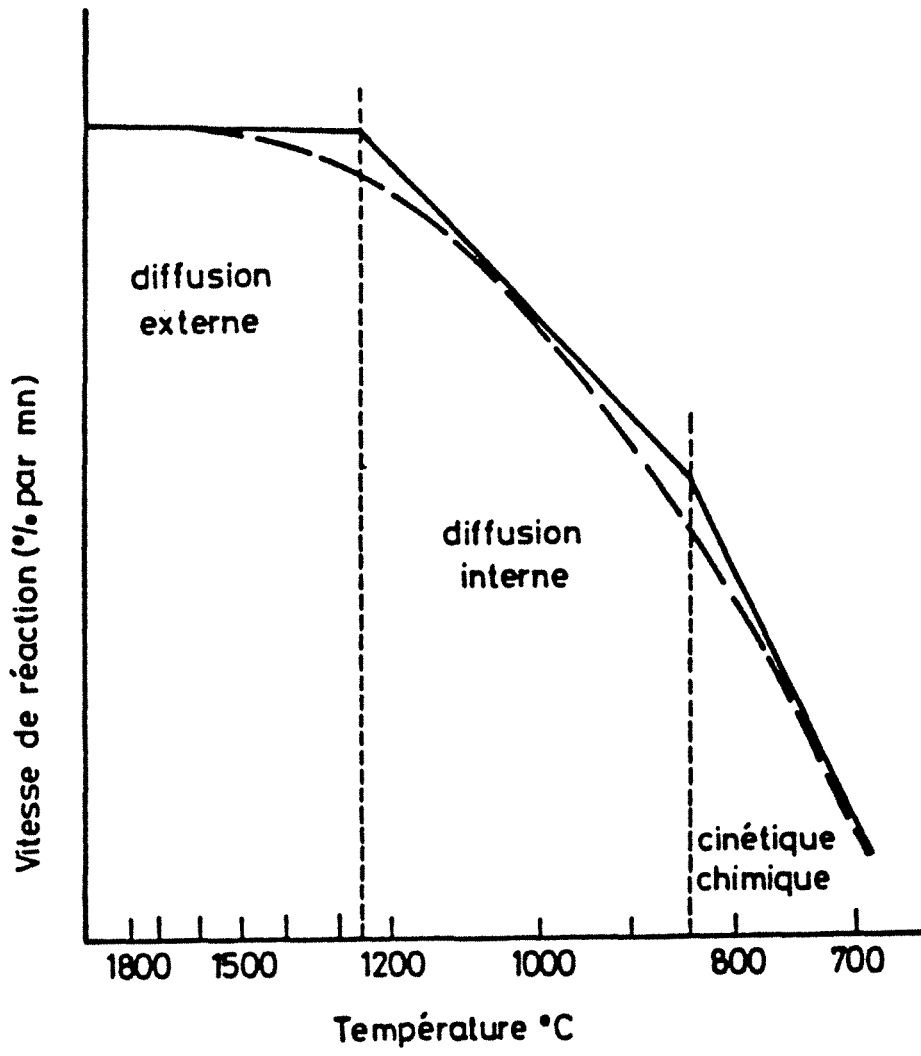
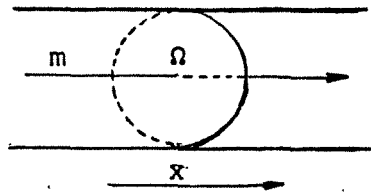


FIGURE 6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES TROIS REGIMES CINETIQUE DE CARBOXYGAZEIFICATION.

$$\frac{d n_m}{d t} = D \Omega \left(-\frac{\partial [m]}{\partial x} \right) \quad (7)$$

Ω : section droite perpendiculaire à la direction x du gradient de concentration des molécules m .



$\frac{d n_m}{d t}$: vitesse de diffusion, égale au nombre de molécules m qui diffusent à travers la surface Ω dans l'unité de temps.

D : coefficient de diffusion

Dans leur déplacement, les molécules m peuvent se heurter à d'autres molécules ou aux parois du pore.

Diffusion ordinaire : $r \gg \lambda$

Si le rayon équivalent r du pore ou de la canalisation est grand devant le libre parcours moyen, λ , des molécules, les chocs entre molécules seront les plus nombreux. Pour des molécules gazeuses courantes (N_2 , O_2 ...) : $\lambda \approx 1/P_t$ si λ est exprimé en cm et la pression totale P_t en pascal. Dans ce cas, la diffusion est générée par les chocs entre molécules sous la pression atmosphérique dans des pores de rayon $r > 10^3 \text{ nm}$.

Le régime de diffusion ordinaire est caractérisé par un coefficient D_M :

$$D_M = \frac{V_m \cdot \lambda}{3} \quad (8)$$

où V_m désigne la vitesse moyenne des molécules et λ le libre parcours moyen de ces molécules, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par la molécule entre deux chocs successifs.

La valeur de ces deux paramètres a été établie à partir des données de la thermodynamique :

$$V_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (9)$$

avec : R , la constante des gaz parfaits, $R = 8,32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T , la température en K

M , le poids moléculaire

$$\lambda = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}Pd^2} \quad (10)$$

avec : P , la pression du gaz en Pa

k , la constante de BOLTZMAN, $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

d , le diamètre de collision de la molécule

Diffusion de KNUDSEN : $r \ll \lambda$

Lorsque la concentration de toutes les molécules présentes diminue, il en est de même des chocs molécule à molécule, la diffusion est alors gênée par les chocs aux parois du pore si les dimensions de celui-ci ne sont pas trop grandes. Avec des gaz de masses moléculaires moyennes à température ambiante ceci se produit pour $r < 1 \text{ cm}$ si $P_t < 1 \text{ Pa}$.

Le régime de diffusion de KNUDSEN est caractérisé par un coefficient D_K s'exprimant de la façon suivante :

$$D_K = \frac{3}{2} V_m \cdot r_p \quad (11)$$

où r_p est le rayon du pore.

En régime de KNUDSEN la diffusion d'une espèce chimique est indépendante de la pression totale.

Entre ces deux extrêmes, la diffusion D des molécules sera à la fois limitée par les chocs entre les molécules et les chocs avec les parois des pores.

Ces deux phénomènes agissant parallèlement par analogie avec un circuit de résistance électrique en parallèle, on exprime D en fonction de la somme des inverses de D_M et D_K :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad (12)$$

1.5.2. Théorie de THIELE et WHEELER :

Partant d'un modèle proposé par THIELE [22], WHEELER [23] a élaboré un modèle des réactions dans les solides poreux. Elle s'applique à un pore cylindrique de rayon r invariant, de longueur $2L$, ouvert à ses deux extrémités. Elle permet de calculer la concentration C du réactif à la distance l de l'entrée du pore.

Pour une réaction du premier ordre de constante de vitesse par unité de surface k on a :

$$C = C_0 \frac{\cosh \left[h \left(1 - \frac{l}{L} \right) \right]}{\cosh(h)} \quad (13)$$

avec \cosh : la fonction cosinus hyperbolique, C_0 la concentration à l'entrée du pore, D le coefficient de diffusion du gaz et h un nombre adimensionnel généralement appelé module de THIELE :

$$h = L \sqrt{\frac{2k}{rD}} \quad (14)$$

La vitesse de la réaction $V_{1/2}$ dans la moitié du pore (vitesse pour $l = L$) est égale à la vitesse de diffusion du réactant à l'entrée du pore :

$$V_{1/2} = \pi r^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_{(l=0)} = \frac{\pi r^2 D C_0 h \operatorname{tgh}(h)}{L} \quad (15)$$

Où tgh est la fonction tangente hyperbolique.

On peut définir le facteur d'efficacité η de la surface comme le rapport de la

vitesse calculée par l'équation [15] à la vitesse $V_0 = 2\pi r L k C_0$ qui serait observable s'il n'y avait pas de gradient de concentration le long du pore :

$$\eta = \frac{V_{1/2}}{V_0} = \frac{\operatorname{tgh}(h)}{h} \quad (16)$$

Pour une réaction rapide qui a lieu dans un pore de petit diamètre :

$$k/r > D/L^2 \quad \text{et donc } h > \sqrt{2}$$

alors $\operatorname{tgh}(h) \sim 1$ et $\eta \sim 1/h$

Ainsi, le facteur d'efficacité est inversement proportionnel à la longueur du pore qui, en première approximation, est proportionnelle à la dimension du grain de l'échantillon.

La température joue un rôle important. Pour une température suffisamment basse et donc pour des réactions lentes la constante de vitesse k est assez petite pour que h soit petit. Dans ce cas, le facteur d'efficacité est voisin de 1 et l'énergie d'activation mesurée est celle de l'acte chimique. En élevant la température, toutes choses égales par ailleurs, on s'éloigne de plus en plus du régime chimique.

Par conséquent, tous les facteurs qui modifieront la vitesse de l'une des étapes par rapport aux autres modifieront les conditions de gazéification et affecteront le développement de la porosité. D'une manière générale, celui-ci est d'autant plus important que la vitesse de réaction est plus lente.

1.5.3. Paramètres influant sur la réactivité :

L'étude du régime réactionnel à partir de la théorie de THIELE et WHEELER montre que celui-ci, et donc la réactivité, est dépendant de nombreux paramètres que l'on peut diviser en paramètres intrinsèques qui dépendent de la nature du coke et en paramètres extrinsèques qui au contraire en sont indépendants.

1.5.3.1. Paramètres intrinsèques :

Les cokes à forte teneur en hétéroatomes (H, O, N, S,...) semblent être les plus réactifs (toutes choses égales par ailleurs), les hétéroatomes jouant le rôle de sites actifs [24].

La composition chimique intervient aussi à travers la teneur et la nature des cendres issues des impuretés minérales du précurseur organique (charbon par exemple). Il semblerait que les alcalins aient un effet catalytique sur la réactivité du coke [25, 26].

La microtexture apparaît comme un des paramètres fondamentaux pour la compréhension des nombreuses propriétés des matériaux peu organisés et notamment des cokes [14, 15, 27, 28]. En effet, la microtexture qui est en relation directe avec la taille moyenne des domaines d'O.M. qui correspondent aux parois des pores détermine donc la quantité de carbone de bord et donc en grande partie la réactivité de la surface réagissante. De plus, le développement de la texture poreuse au cours de la gazéification dépend étroitement de celle du matériau brut, plus celle-ci sera fine et développée et plus la texture poreuse pourra se développer [29].

1.5.3.2. Paramètres extrinsèques :

. La température de gazéification joue un rôle déterminant sur la valeur du module de THIELE et donc sur le régime réactionnel ce qui influence directement le développement de la porosité. Toutes choses égales, par ailleurs, plus la température augmente et plus la vitesse de réaction est grande [30].

. Paramètre moins étudié, la pression peut augmenter la vitesse de gazéification d'un coke de façon notable mais on atteint rapidement un palier [31].

. La vitesse de gazéification dépend fortement de la nature du gaz réactif (Tableau 1) [2]. L'étude des diverses réactions a donné lieu à de nombreuses publications par exemples [18, 32, 33], conduisant aux conclusions suivantes :

* Le classement de la réactivité d'une série de coques donnée reste généralement inchangée si l'on change la nature du gaz réactif [30, 32].

* Il existe un effet inhibiteur possible des produits de réaction par exemple le CO [34].

. La réactivité dépend aussi de la concentration, du débit du gaz et de la masse de l'échantillon pour une granulométrie donnée ; ainsi plus le débit est important, plus la masse d'échantillon est faible et plus la vitesse de gazéification est grande [35]. Il faut signaler également que plus la taille des particules est faible et plus la gazéification est rapide [35, 36]. Ceci s'explique par l'accroissement de l'accessibilité du gaz aux sites actifs par une augmentation du rapport surface externe/volume des grains.

. En dernier lieu, il faut signaler l'influence de la géométrie du réacteur sur la réactivité. En effet, la diffusion des réactifs ne sera pas la même suivant que l'on est en "lit léché" (nacelle suspendue à une thermobalance) ou que l'on est

Gaz	Vitesse relative
O ₂	100000
H ₂ O	3
CO ₂	1
H ₂	0,003

TABLEAU 1 : COMPARAISON DES VITESSES RELATIVES DE REACTION DE DIFFERENTS GAZ AVEC LE CARBONE, A 800°C ET 0,1 ATMOSPHERE

en lit traversé avec un débit de gaz important et une épaisseur d'échantillon faible.

Ainsi, d'une manière générale, les différents paramètres influençant la réactivité agissent directement sur la diffusion des gaz vers, dans et hors des grains de l'échantillon et donc la connaissance du régime diffusionnel est primordiale dans l'étude de la gazéification de matériaux poreux consommables.

1.5.3.3. Cas de la carboxygazéification :

Dans le cas de la gazéification par le dioxyde de carbone, l'expression analytique de la vitesse de réaction $C + CO_2$ en fonction des concentrations des gaz réagissant s'écrit :

$$V = \frac{k_1 [CO_2]}{1 + k_2 [CO] + k_3 [CO_2]} \quad (17)$$

k_1 , k_2 et k_3 étant uniquement fonction de la température.

Cependant, lorsque la pression du réactif est de l'ordre de 10^5 Pa, la vitesse peut être estimée à l'aide d'une relation d'ARRHENIUS :

$$V = 118.10^{14} \cdot \exp. \frac{-360}{\mathcal{R} T} \quad (18)$$

V est exprimé en $mg \text{ de } C \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}(\text{BET})$ et \mathcal{R} en $kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; ceci dans le cas d'une surface parfaitement accessible (régime chimique) d'un graphite donné. L'énergie d'activation de la réaction du dioxyde de carbone avec les

carbones varie entre 335 et 398 kJ.mol⁻¹ dans le domaine où on travaille généralement et l'on prend communément la valeur $E = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

* * *

En conclusion, il apparaît donc que les réactions de gazéification sont complexes à cause de la diversité des paramètres qui influent sur la cinétique de réaction.

La réactivité d'un coke est fonction des conditions opératoires (température, pression, composition de la phase gazeuse, granulométrie,...) ainsi que de la texture poreuse de l'échantillon.

Celle-ci évolue au cours de la gazéification ce qui permet d'obtenir des renseignements sur la réaction elle-même.

De cela nous voyons l'importance de l'étude de la texture poreuse des coques au cours de leur gazéification ainsi que de la caractérisation de la surface réagissante (sites actifs).

Mais avant d'aller plus en avant dans cette étude, nous allons présenter les divers coques que nous avons étudiés.

I.6. ECHANTILLONS ETUDIÉS :

Les coques étudiés sont issus de différents charbons couvrant la gamme des charbons cokéfiabiles. Les caractéristiques de ces charbons sont présentés au Tableau 2, et permettent d'une part de leur attribuer un rang (M.V., P.R.V.), et d'autre part d'avoir une idée sur leurs propriétés cokéfiantes

	BLACK WATER	MERLEBACH	POCAHONTAS	MAC LURE	NORWICH PARK
PRV	1,00	0,83	1,49	1,06	1,51
MV % /sec MV % /pur	25,7 27,7	37,4 38,8	18,0 19,0	25,8 27,7	16,6 18,4
% intertinite	22,2	8,6	7,0	20,4	10,8
% exinite	2,0	13,2	0	0,4	0,2
% vitrinite	52,4	70,4	82,5	66,6	80,4
% demi-fusinite	21,0	5,0	6,6	9,4	4,0
Fluid ASTM	17	78	31	54	11
Temp. fluid max.	455	439	479	449	489
IG	6,5	6,5	8	7,5	9,0
Normalisation AFNOR	Gras A31	Flambant A31	3/4 Gras 41	Gras A43	3/4 Gras 41
Cendres	7,2	3,6	5,3	6,8	10,0
Origine	Australie	France	U.S.A.	U.S.A.	Australie

TABLEAU 2 : CARACTERISTIQUES DES CHARBONS

(fluidité ASTM, Température de fluidité maximale, indice de gonflement (I.G.). Ces différents indices sont largement commentés dans l'ouvrage "LE COKE" [11] qui est une référence en matière de cokéfaction. Dans les différents tableaux présentés dans ce paragraphe, les cokes ont été classés, a posteriori, par ordre de réactivité décroissante.

Ces cokes, issus de ces charbons, ont été préparés au four 400 kg [37] du Centre de Pyrolyse de MARIENAU (C.P.M.). Le Tableau 3 donne les conditions de pyrolyse des charbons utilisés pour produire les cokes que nous avons étudiés.

Les analyses granulométriques des cokes ainsi que les résultats des tests de résistance mécanique sont présentés dans le Tableau 4. Les tests de résistance mécanique sont détaillés dans l'ouvrage "LE COKE" [11]. Les indices ainsi obtenus mesurent la résistance à la fragmentation (I40, M40) et à l'abrasion des cokes (I10, M10) ; ces indices constituent des critères de qualité pour l'utilisation du coke au Haut-Fourneau.

Le Tableau 5 donne les résultats de l'analyse de la texture des cokes par microscopie optique en lumière polarisée. Le Tableau 6 présente quelques paramètres de caractérisation des cokes en termes de réactivité :

- La réactivité CPM-IRSID correspond à la vitesse de gazéification du coke à 1200°C pour 25 % d'usure, après une montée linéaire en température de 620 à 1200°C dans un mélange gazeux donné (60 % N₂, 10 % H₂, 20 % CO, 10 % CO₂).
- La température de début de gazéification (TDG) est déterminée lors de la montée en température et est donnée à $\pm 16^\circ\text{C}$.
- Le pourcentage pondéral de grains inférieur à 3mm avant et après gazéification donne une idée de la production de fines.

Coke de	BLACK WATER	MERLEBACH	POCAHONTAS	MAC LURE	NORWICH PARK
N° de l'échantillon	EC 2173	EC 1548	EC 1351	EC 2174	EC 2163
Densité de chargement sur sec (kg/m ³)	750	890	680	740	720
Température au défournement	1060	1010	1050	1080	1050

Temps de cuisson de l'ordre de 17 h

TABLEAU 3 : CONDITIONS DE PYROLYSE

	BLACK WATER	MERLEBACH	POCAHONTAS	MAC LURE	NORWICH PARK
% > 80 mm	5	-	14,7	4,1	12,6
% > 60 mm	24,8	1,1	45,8	27,4	36,2
% > 40 mm	66,3	41,7	83,3	77	78
% > 20 mm	88,7	88,6	94,9	93,8	93,2
140	27,5	1,6	50,2	64,2	47,4
120	65,8	51,4	76,6	93,5	75,1
110	31,2	22,7	20,8	5,3	22,5
M 40	nd	nd	86,9	nd	86,3
M 10	nd	nd	6,6	nd	6,9

nd : non déterminé

TABLEAU 4 : GRANULOMETRIE ET PROPRIETES MECANIQUES

	BLACK WATER	MERLEBACH	POCAHONTAS	MAC LURE	NORWICH PARK
Isotropes	8,2	37,3	0	3,4	5,4
Mosaïques	63,8	55,2	15,0	79,8	38,4
Fibres	1,4	0,3	61,6	2,2	32,8
Inertinites	26,0	5,6	6,2	13,4	17,6
Massives	0,2	0	8,7	0,4	3,6
Divers	0	1	0	0,4	0
Minéraux	0,4	0,6	1,8	0,4	2,2

FIGURE 5 : TEXTURE OPTIQUE DES COKES

	BLACK WATER	MERLEBACH	POCAHONTAS	MAC LURE	NORWICH PARK
Réactivité CPM/IRSID (g/min)	1,06	1,14	0,81	nd	0,93
TDG (°C)	960	985	1000	nd	1040
% < 3 mm avant gazéification après gazéification	9,8 22,8	10,0 27,6	6,6 13,9	nd nd	6,5 15,3
C.R.I. %	55	46	32	34	19
C.S.R. %	24	44	56	51	67
"Densité" à l'hélium au sable	1,97 0,88	1,83 0,94	2,00 0,75	2,03 nd	2,04 0,85
Porosité totale calculée (%)	55	50	63	nd	58

TABLEAU 6 : CARACTERISATION DES ECHANTILLONS EN TERMES DE REACTIVITE

- Le CRI correspond à l'usure obtenue après 2 h de gazéification à 1100°C lors du test CSR (détaillé précédemment).

- La porosité totale est calculée de la manière suivante :

$$P = (d_r - d_a)/d_r \quad (19)$$

d_r étant la masse volumique réelle déterminée à l'hélium [38], d_a étant la masse volumique apparente déterminée au sable [39].

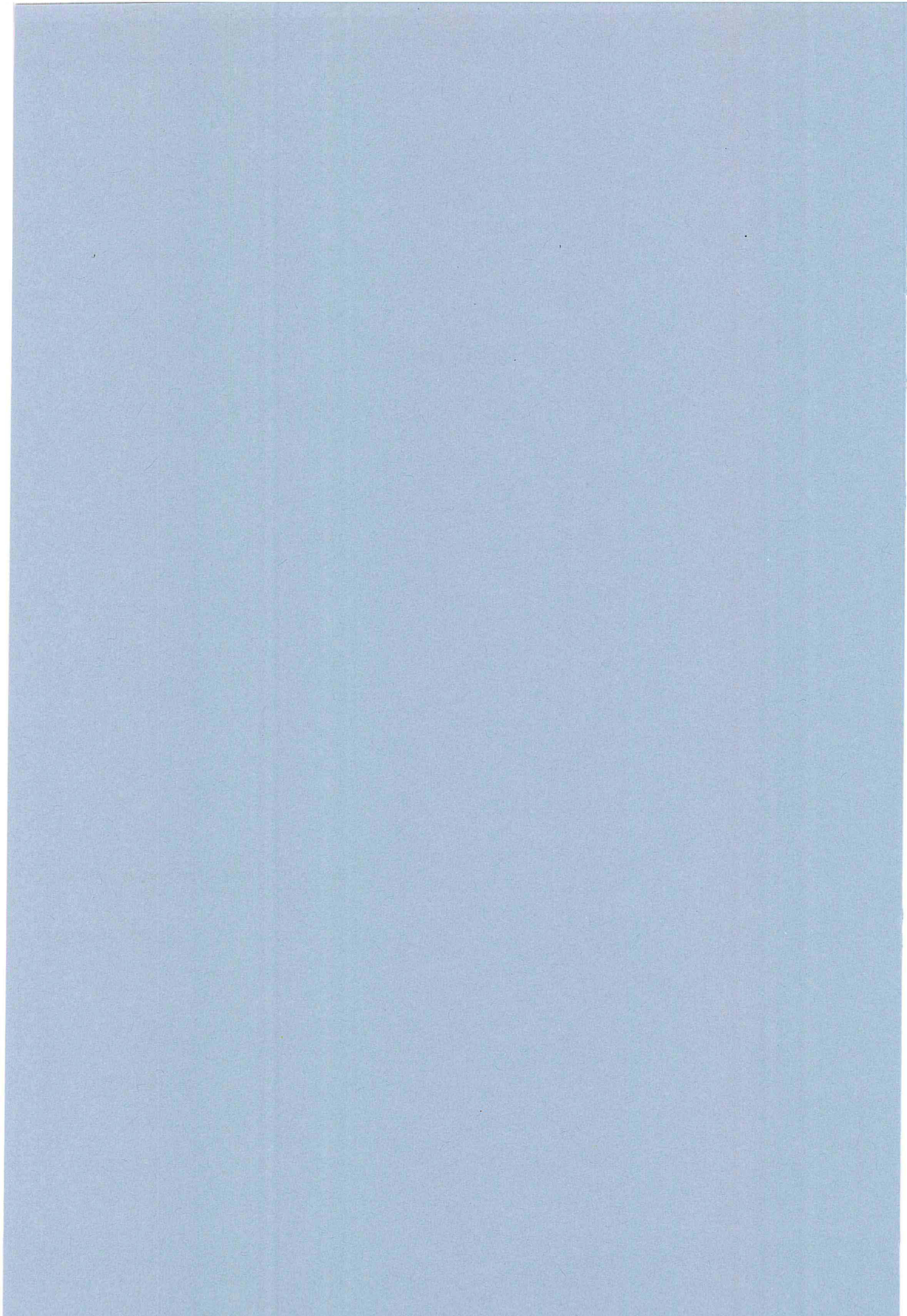
Ce travail a débuté par l'étude des cokes de MERLEBACH et de POCAHONTAS sur lesquels nous avons suivi l'évolution de la texture poreuse en fonction de l'usure et de la température de gazéification.

A la suite de cela, nous avons adjoint les trois autres cokes (BLACK WATER, MAC LURE et NORWICH PARK) sur lesquels nous avons étudié la texture poreuse sur le brut et sur le coke gazéifié à 900°C jusqu'à une usure de 25 %. Ces conditions ont été choisies à la suite de l'analyse des résultats obtenus sur les deux premiers cokes. Ces résultats sont présentés à la suite dans ce mémoire.

CHAPITRE II
CINETIQUE DE LA GAZEIFICATION

Science owes more to the steam engine than
the steam engine owes to science.

L. J. HENDERSON



Chapître II :

CINETIQUE DE LA GAZEIFICATION

II.1. Technique d'étude de la cinétique de gazéification :

Le suivi des réactions de gazéification peut se faire soit par analyse des produits gazeux formés, soit par thermogravimétrie. La méthode thermogravimétrique convient très bien lorsque la nature des produits formés est connue sans ambiguïté, comme dans la réaction avec le dioxyde de carbone où il se forme uniquement du monoxyde de carbone ; ce qui est notre cas. Le choix du CO₂ comme gaz réactif vient du fait que dans le haut-fourneau la réaction primordiale est celle de BOUDOUARD qui à partir du carbone et du CO₂ conduit au CO, gaz réducteur des oxydes de fer. Ces réactions s'effectuent à une température de l'ordre de 900-950°C.

II.1.1. Dispositif expérimental :

L'appareil, représenté sur la Figure 7, comprend :

- . Une thermobalance SETARAM B85 conçue pour la pesée en continue d'échantillon en atmosphère contrôlée.

- . Un système d'acquisition et de traitement numérique des données.

- . Un contrôleur de température permettant la régulation et la programmation automatique du four suivant un programme de température donné.

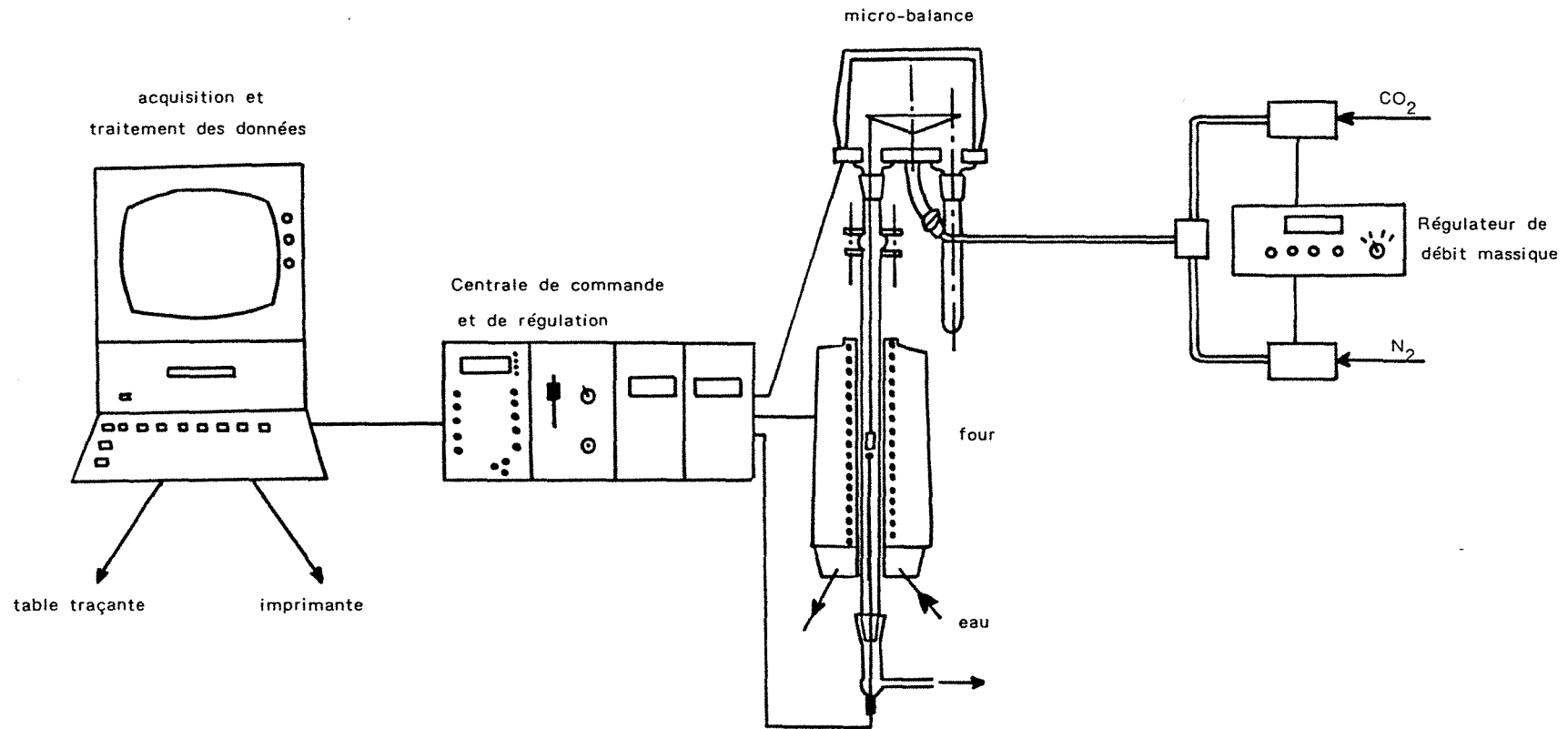


FIGURE 7 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

. Des régulateurs de débit massique AIR LIQUIDE dont les indications sont indépendantes de la température et de la pression avec une précision de 1 % de l'étendue de mesure.

II.1.2. Mode opératoire :

La masse initiale de l'échantillon est de l'ordre de 1,5 g (1,672 g pesé exactement) et identique pour chaque essai. L'échantillon de granulométrie [0,5 - 1 mm] (Tamis à mailles carrées AFNOR), est placé dans une nacelle en toile de platine. Des essais effectués antérieurement au laboratoire, notamment avec une nacelle en silice filée, ont montré que les résultats expérimentaux n'étaient en rien modifiés par la présence de platine.

On a voulu se rapprocher le plus possible de l'essai GUERIN-BASTICK [35] où le débit de gaz était de 18 l/h (T.P.N.) pour un diamètre de réacteur de 38 mm et une nacelle de 20 mm de diamètre. Le débit (7,7 l/h T.P.N.) a été calculé pour obtenir la même vitesse linéaire des gaz au niveau de l'échantillon (réacteur $\varnothing = 27$ mm, nacelle $\varnothing = 14,5$ mm).

L'échantillon est amené à la température de début de gazéification sous azote (azote U, AIR LIQUIDE) puis il est remplacé par le CO₂ (CO₂ 4.8 AIRGAZ ou CO₂ R, AIR LIQUIDE). L'enregistrement obtenu comprend trois parties distinctes (Figure 8) :

. La première partie correspond au dégazage et à la perte d'humidité de l'échantillon lors de la montée en température sous courant d'azote. Elle indique une perte de masse de l'ordre de 1 % de la masse initiale (entre 20°C et 900°C).

CURVE: ESSAI 28/02/89 Sample: ME PIL Eact 25% 950-900 (061) Mass: 1673.350 mg Rate: 15.0 C/mn

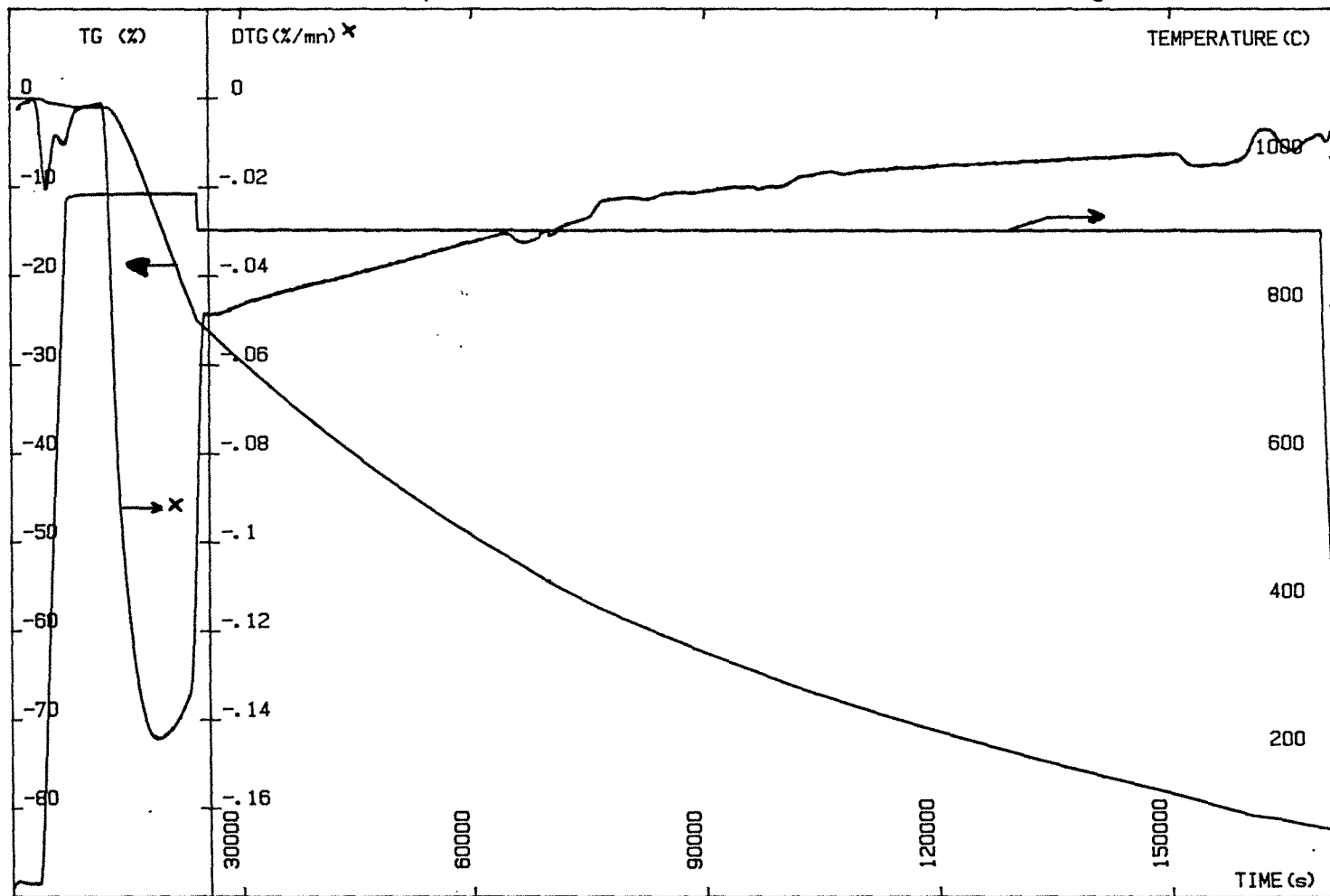


FIGURE 8 : EXEMPLE DE THERMOGRAMME

. La seconde partie horizontale, est obtenue après stabilisation de la température de l'échantillon. Elle prouve que le dégazage est terminé.

. La troisième partie correspond à la gazéification proprement dite lorsqu'on envoie sur l'échantillon le gaz réagissant.

Les valeurs de l'usure U et des différentes réactivités R , R_i , \bar{R} (Tableau 7) sont données directement grâce au système d'acquisition et de traitement des données, qui permet également de tracer la courbe $R = f(U)$.

II.2. Essais préliminaires en température croissante :

La cinétique de gazéification des coques dépend de nombreux paramètres dont en particulier la température. Toutes choses égales par ailleurs, celle-ci a une influence déterminante sur le régime réactionnel. Aussi, avons nous effectué en premier lieu des essais de gazéification en température croissante afin de déterminer les conditions optimales pour l'étude de la variation de la texture poreuse de nos échantillons en fonction de l'usure. Nous avons également étudié l'influence de la pureté du CO_2 utilisé.

II.2.1. Gazéification en température croissante :

Pour cette étude nous avons utilisé du dioxyde de carbone particulièrement pur c'est-à-dire du CO_2 4.8 de AIRGAZ dont la teneur en impuretés est la suivante :

* PRINTING AND DRAWING OF THERMOGRAVIMETRIC DATA

DATE: 16/10/89

EC 2173 900C/CO2-4.8 REF (B.W.)

DURATION OF TEST : 313362.72 s
 SCANNING RATE : 15.00 C/mn
 TG: BALANCE SENSITIVITY : 1000.000 mV/mg
 SAMPLE MASS : 1672.800 mg
 SAMPLING RATE : 130.08 s
 INITIAL STORAGE : 2409 points

PRINTING RATE : 2500 sDEGAZAGE INITIAL T60 (%) : 1.53

TIME (s)	T (C)	TG (%)	DTG (%/mn)	U (%)	R (mg/gh)
50000	899.2	-1.53	-.000	-.0	.1
52500	899.3	-1.54	-.004	.0	2.2
55000	900.2	-2.27	-.036	.8	22.0
57500	900.4	-4.27	-.056	2.8	35.1
60000	900.5	-6.85	-.066	5.4	42.5
62500	900.5	-9.74	-.072	8.3	47.7
65000	900.5	-12.81	-.075	11.5	51.9
67500	900.4	-16.00	-.077	14.7	54.9
70000	900.5	-19.21	-.077	18.0	57.1
72500	900.4	-22.39	-.076	21.2	58.5
75000	900.5	-25.50	-.073	24.3	58.8
77500	900.5	-28.47	-.070	27.4	58.4
80000	900.5	-31.30	-.066	30.2	57.9
82500	900.5	-33.99	-.063	33.0	56.9
85000	900.4	-36.53	-.059	35.5	55.9
87500	900.5	-38.91	-.055	38.0	54.0
90000	900.6	-41.12	-.051	40.2	52.2
92500	900.5	-43.18	-.048	42.3	50.4
95000	900.5	-45.10	-.045	44.2	48.7
97500	900.5	-46.90	-.042	46.1	47.1
100000	900.6	-48.58	-.039	47.8	45.8
102500	900.6	-50.17	-.037	49.4	44.5
105000	900.6	-51.66	-.035	50.9	43.3
107500	900.6	-53.08	-.033	52.3	42.3
110000	900.6	-54.42	-.031	53.7	41.3
112500	900.6	-55.70	-.030	55.0	40.5
115000	900.6	-56.92	-.029	56.2	39.9

TABLEAU 7 : ENREGISTREMENT DES DONNEES THERMOGRAVIMETRIQUES

Teneur total en impuretés < 20 ppm avec :

$O_2 < 2$ ppm

$N_2 < 8$ ppm

$H_2O < 3$ ppm

$CH_4 < 1$ ppm

$CO < 1$ ppm

La Figure 9 présente en fonction du temps, le changement de masse rapportée à celle de l'échantillon initial, c'est-à-dire U, l'usure ou taux de gazéification ainsi que la vitesse instantanée de gazéification rapportée à la masse initiale de l'échantillon :

$$V \text{ gaz.} = - \frac{1}{m_0} \frac{d m}{d t} \quad (20)$$

Les courbes expérimentales sont enregistrées en continu, les symboles portés sur chacun d'elles servent à les distinguer et ne correspondent pas à des points expérimentaux.

Le programme de température est indiqué sur la figure; l'échantillon est chauffé sous N_2 jusqu'à $200^\circ C$ où l'on marque un palier afin d'éliminer l'eau adsorbée. A la fin de ce palier, N_2 est remplacé par CO_2 et la vitesse de chauffe est de $50^\circ C \text{ h}^{-1}$ jusqu'à $950^\circ C$ où la gazéification est poursuivie en isotherme.

La gazéification ne peut être décelée que vers $720^\circ C$, elle commence pratiquement en même temps pour les deux échantillons. Les courbes qui ont une allure très régulière, quittent progressivement la ligne de base.

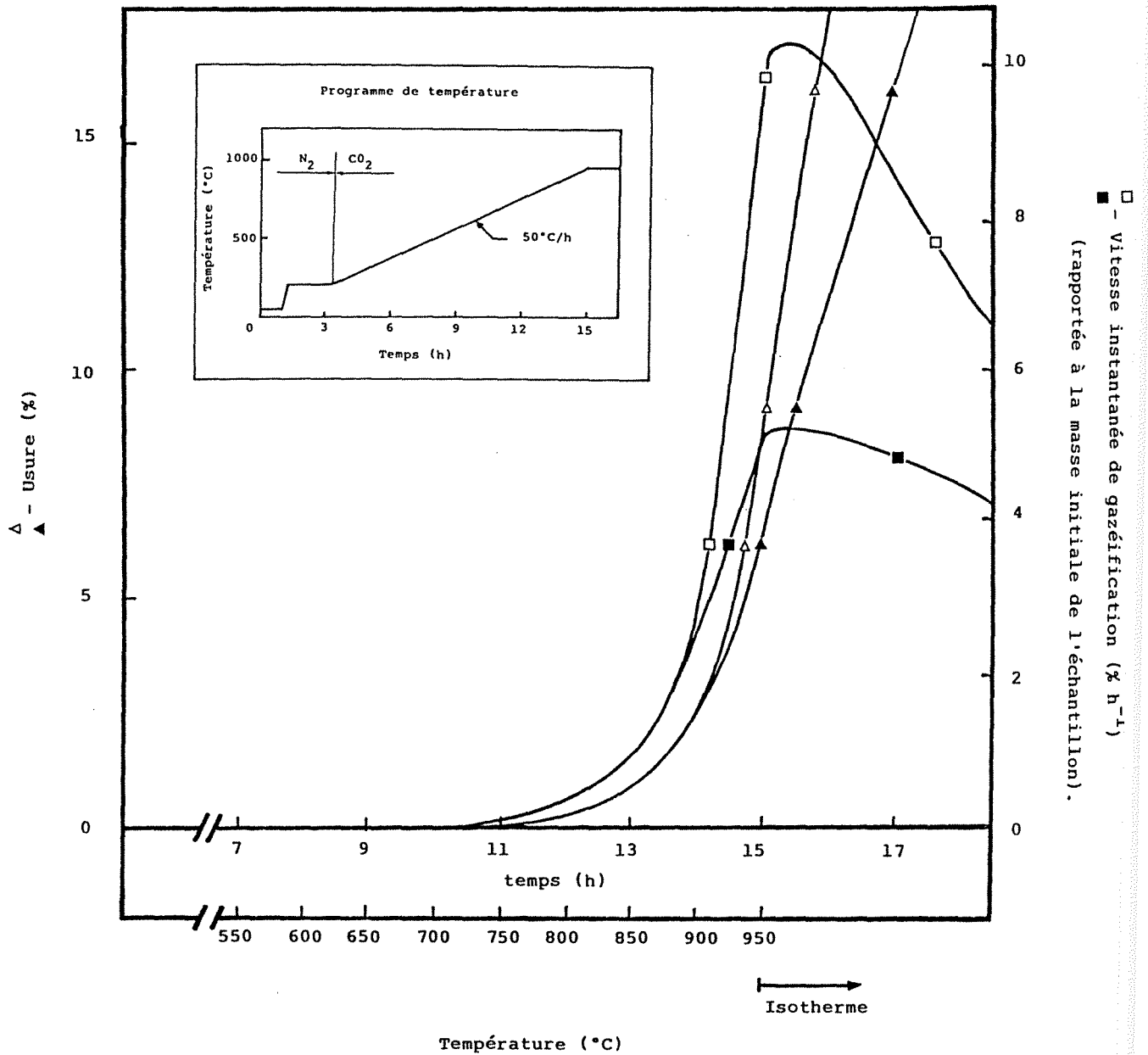


FIGURE 9 : GAZEIFICATION EN TEMPERATURE CROISSANTE
CO₂ 4.8 [O₂ < 2 ppm, H₂O < 3 ppm]

Confondues au début, elles se séparent vers 900°C, compte tenu des conditions opératoires on peut constater que la gazéification du coke de MERLEBACH est dès lors plus rapide que celle du POCAHONTAS.

Les augmentations des vitesses de gazéification des deux échantillons sont très voisines jusqu'à ce que la température soit de l'ordre de 900°C. Au moment où la gazéification se poursuit en isotherme, les vitesses passent par un maximum situé respectivement vers 5 et 10 % h⁻¹ pour le POCAHONTAS et le MERLEBACH. Leurs diminutions, observées par la suite, peuvent s'expliquer de deux manières :

. En premier lieu, l'expression de la vitesse de gazéification présentée ici :

$$V_{\text{gaz.}} = - \frac{1}{m_0} \frac{d m}{d t} \quad (20)$$

m_0 : masse initiale de l'échantillon

m : masse de l'échantillon à l'instant t .

Or la masse de l'échantillon diminue au cours de la gazéification tandis que l'on rapporte la vitesse de gazéification à la masse initiale.

. En second lieu, le développement de la surface réactive, comme on le verra, diminue quand la température de gazéification augmente.

Un calcul simple montre que pour la vitesse maximale de gazéification observée, seulement 2 % du CO₂ présent est consommé à 950°C.

II.2.2. Influence de la pureté :

Dans les essais industriels, on utilise généralement du CO₂ ayant un taux d'impuretés supérieur à celui du CO₂ 4.8 que nous avons utilisé précédemment. Aussi, nous a-t-il paru intéressant de déterminer l'influence de la qualité du gaz utilisé sur les résultats. Nous avons donc effectué des gazéifications en température croissante dans les mêmes conditions que précédemment mais avec du CO₂ R de l'AIR LIQUIDE dont la fiche analytique précise la teneur en impuretés : air < 0,5 % en volume ce qui correspond à une teneur en oxygène inférieure à 1000 ppm.

La Figure 10 présente, comme précédemment, les courbes expérimentales ainsi obtenues en température croissante.

On constate que la gazéification débute à des températures relativement basses de l'ordre de 510°C pour le MERLEBACH et de 470°C pour le POCAHONTAS qui sont nettement inférieure à 720°C, température à laquelle on a précédemment décelé la réaction $C + CO_2$. Il semble que la vitesse de gazéification passe par un pseudo-palier puis croît plus rapidement au voisinage de 810°C pour le MERLEBACH et 780°C pour le POCAHONTAS.

On est amené à distinguer deux parties sur les courbes. Dans la première, la gazéification pourrait être induite par les traces d'O₂ présentes dans le CO₂. A notre surprise la vitesse de gazéification est alors plus rapide pour le POCAHONTAS que pour le MERLEBACH. Par la suite, les courbes se croisent.

Le seuil de la carboxygazéification d'un coke est parfois utilisé pour en caractériser la carboxyréactivité. L'estimation du seuil d'une réaction est toujours délicate car elle dépend non seulement des conditions opératoires

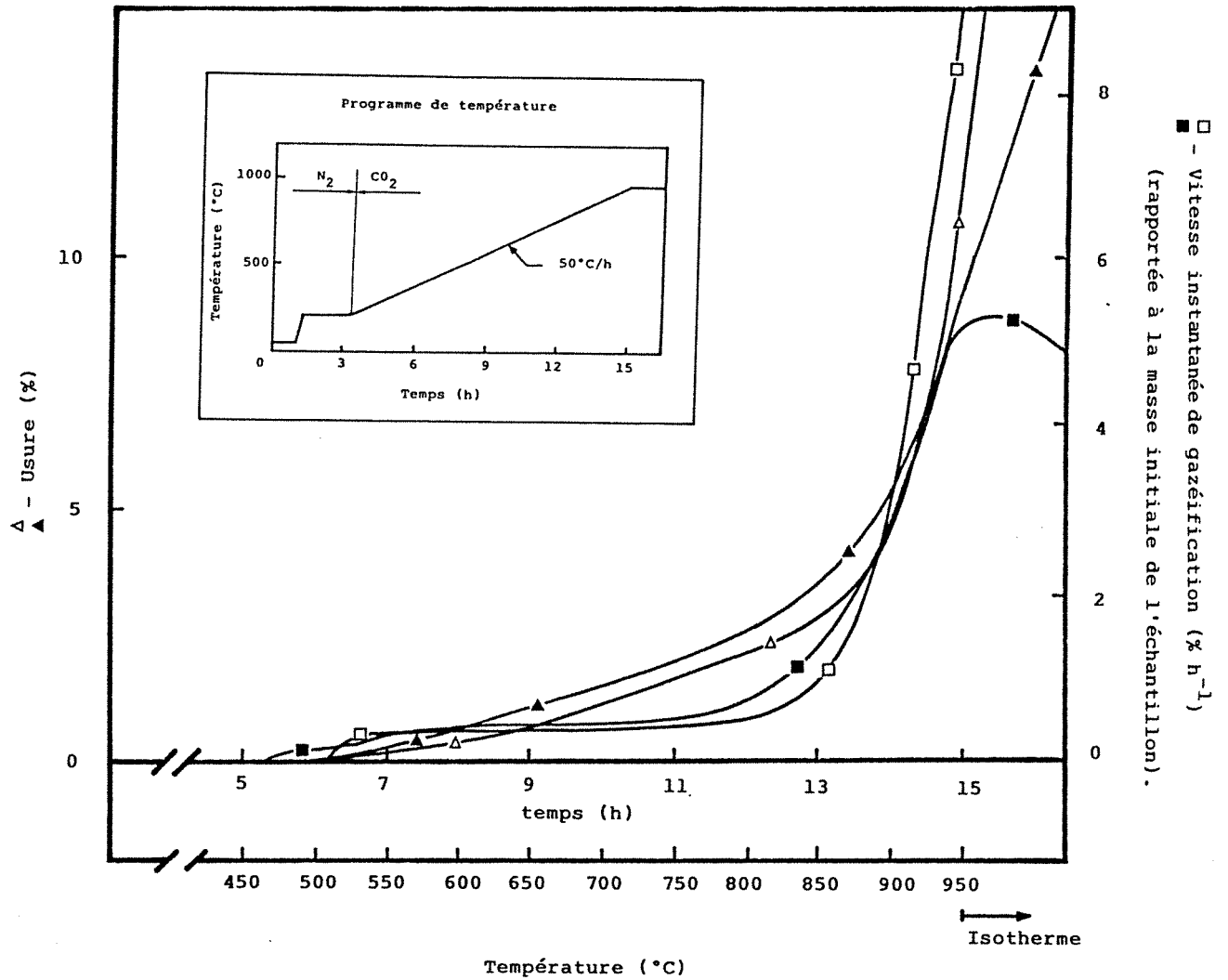


FIGURE 10 : GAZEIFICATION EN TEMPERATURE CROISSANTE
 CO_2 R [air < 0,5 %, O_2 < 1000 ppm]

mais essentiellement des moyens de détection utilisés. Dans le cas présent, cette estimation pose d'autant plus de problème que le début de la gazéification est généralement très progressif. De plus, avec le CO₂ industriel doit-on prendre comme seuil le début de la première partie de la courbe qui se situe vers 450-500°C ou la fin de celle-ci c'est-à-dire le moment où la vitesse de gazéification augmente rapidement vers 750-800°C. Rappelons que le classement des deux coques étudiés, d'après leur vitesse de gazéification s'inverse entre la première et la seconde partie des courbes.

II.3. Gazéification isotherme :

Les gazéifications isothermes ont été réalisées, avec les deux qualités de CO₂ précédemment utilisées.

Dans les essais précédents, avec le CO₂ 4.8, nous avons remarqué que les vitesses de gazéification sont très voisines jusqu'aux environs de 900°C aussi allons-nous effectuer les gazéifications isothermes à 900°C mais également à 850°C et 950°C pour mieux appréhender les phénomènes. De plus, ces températures correspondent sensiblement à celles de la partie supérieure du haut-fourneau (réserve thermique) où le coke est gazéifié (voir Figure 1).

La réactivité instantanée massique ou vitesse de gazéification spécifique R est portée en fonction du taux de gazéification ou usure U de l'échantillon sur la Figure 11. On constate que la réactivité varie au cours même de la réaction. Cette évolution est différente d'un coke à l'autre et pour un coke donné selon les conditions opératoires (température, ...). Elle peut être, en grande partie, expliquée par la texture même du coke et ses modifications tout au long de la gazéification, ce que nous étudierons par la suite.

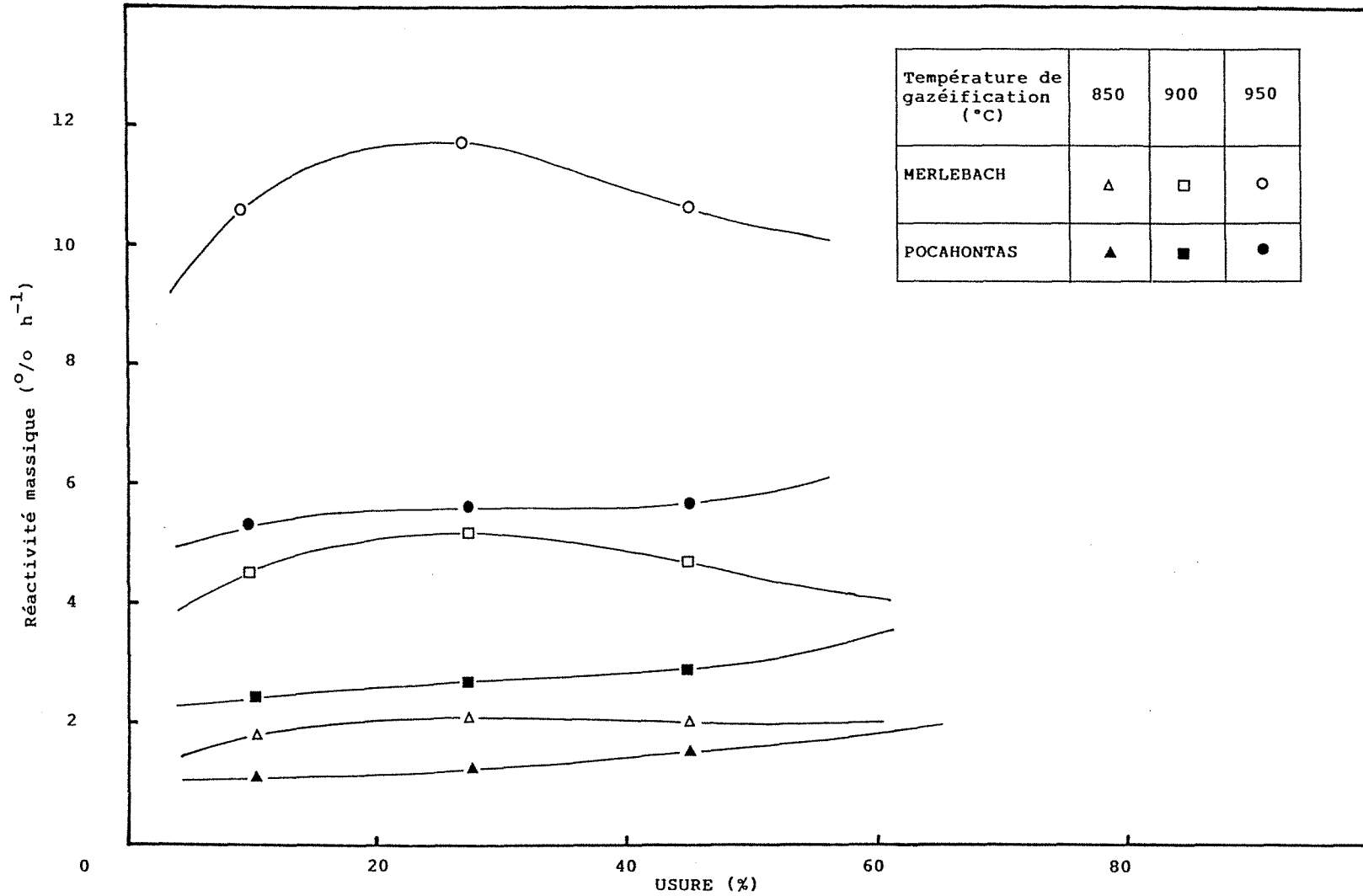


FIGURE 11 : REACTIVITE EN FONCTION DE L'USURE [CO₂ 4.8]

Dans le cas du POCAHONTAS, la réactivité est monotone, croissante, mais d'une manière assez faible ; tandis que dans le cas du MERLEBACH, la réactivité croît rapidement jusqu'à un maximum correspondant à une usure de l'ordre de 25 % puis diminue.

La température de gazéification modifie relativement peu l'allure des courbes, par contre elle a un effet prononcé sur la valeur de la réactivité, résultat auquel on pouvait s'attendre.

A chaque température, la courbe du MERLEBACH se situe systématiquement au-dessus de celle du POCAHONTAS qui est moins réactif.

Les essais en isotherme permettent de mieux distinguer les différents échantillons que ne le font les essais en température croissante.

II.3.1. Influence de la pureté du gaz :

Les essais précédents en isotherme ont été repris en utilisant du CO₂ R : (Figure 12). Les différentes courbes se situent les unes par rapport aux autres comme avec le CO₂ 4.8.

Si on porte sur un même graphique (Figure 13) les deux séries de courbes, celles qui sont obtenues en présence de traces de O₂ sont systématiquement au-dessus de leurs homologues comme on pouvait s'y attendre.

L'accroissement de la vitesse de gazéification est nettement plus importante que ce qui correspond à la consommation totale de l'oxygène présent. Ces observations concordent avec les résultats obtenus par ailleurs au laboratoire. Une des explications de ce phénomène est que la réaction carbone - O₂ est

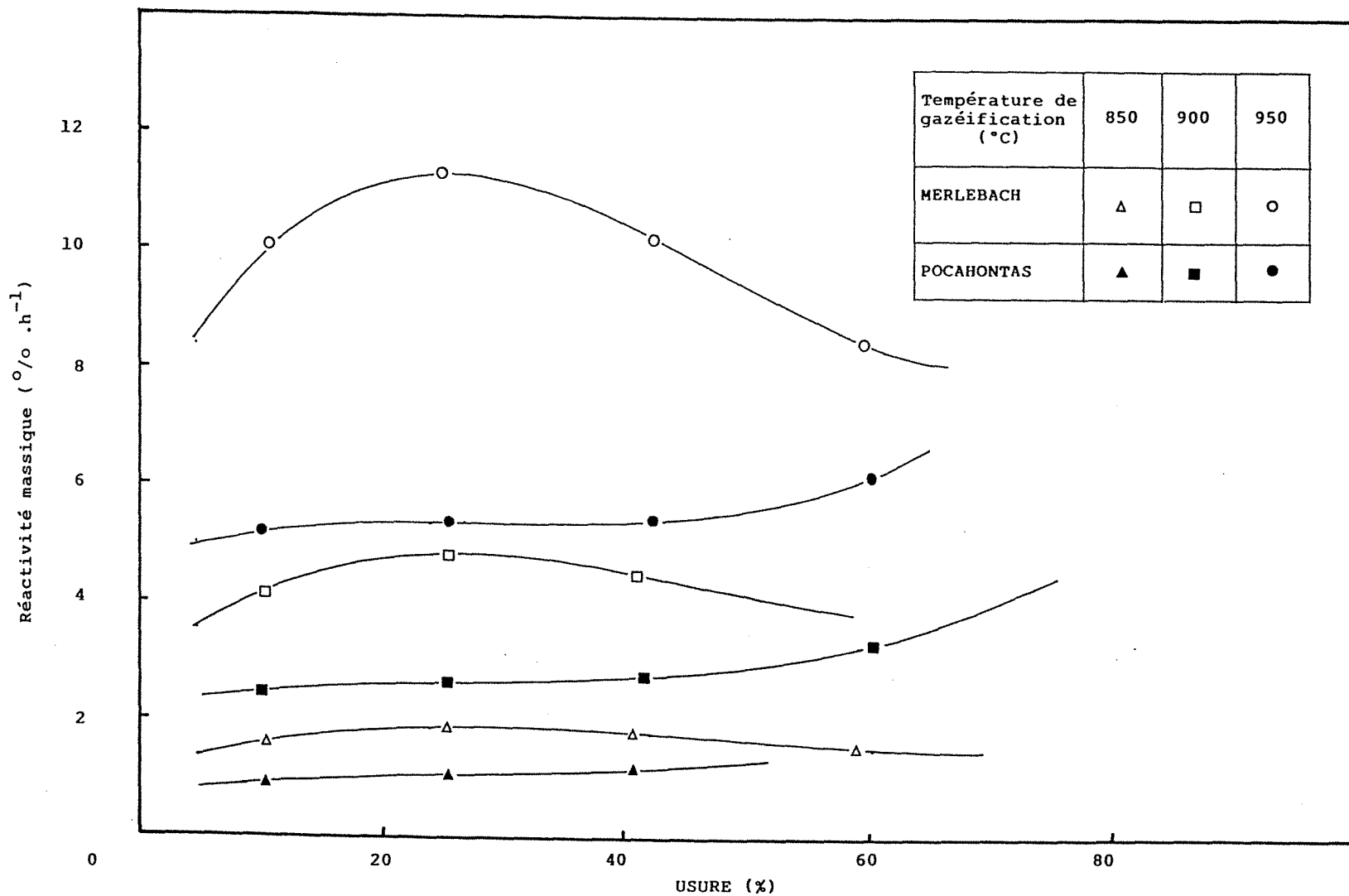


FIGURE 12 : REACTIVITE EN FONCTION DE L'USURE [CO₂ 4.8]

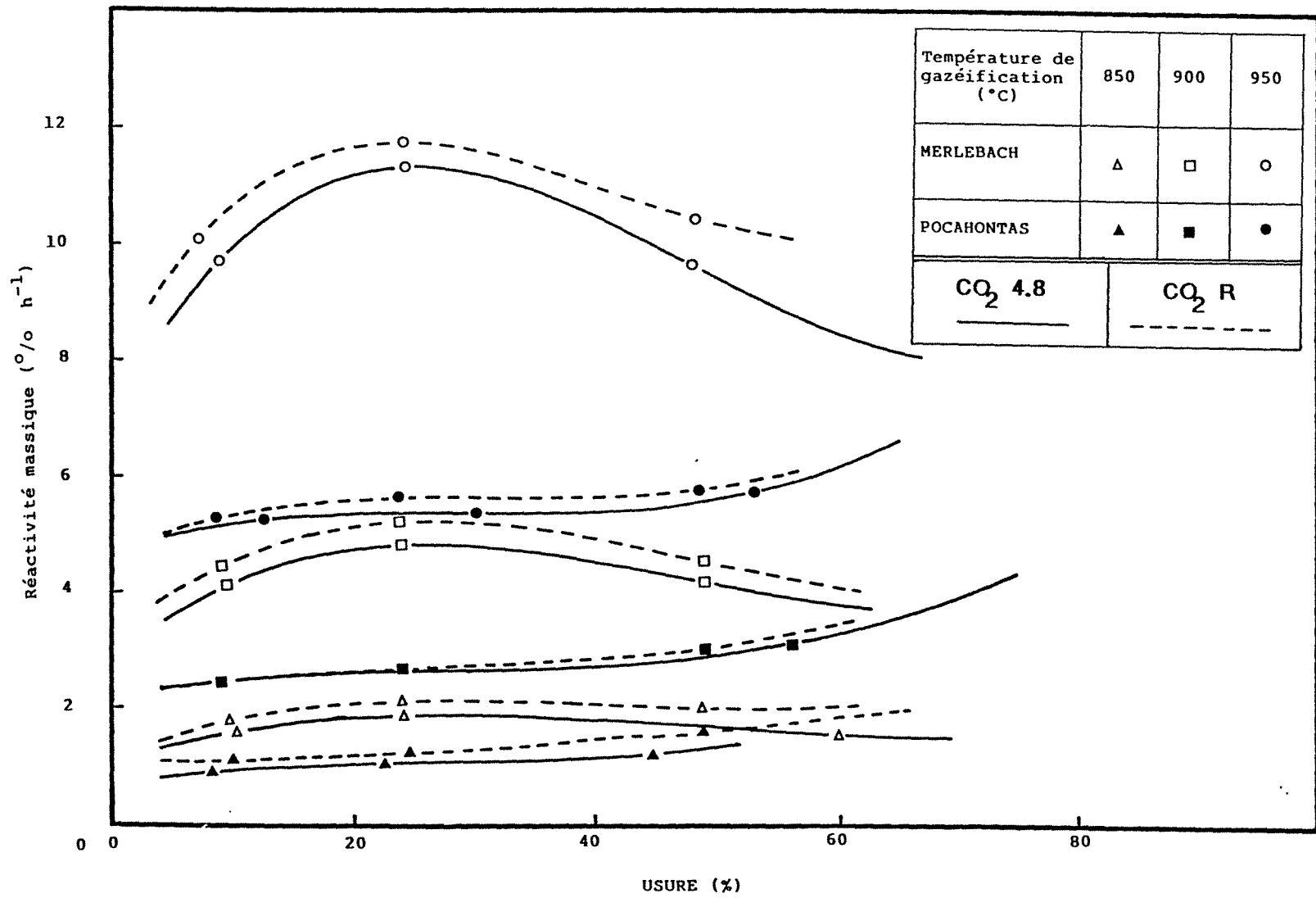


FIGURE 13 : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC [CO₂ 4.8] ET [CO₂ R]

exothermique, à l'inverse de la réaction carbone - CO₂ qui est endothermique. L'effet thermique de la gazéification par l'oxygène conduit donc à une augmentation locale de la température de l'échantillon, ce qui permet au CO₂ de réagir [40].

Si l'allure générale est globalement conservée, le décalage dans un couple de courbes varie avec le degré d'usure. Il varie également d'un couple à l'autre.

Dans les essais isothermes de carboxyréactivité, la présence de traces d'O₂ amène des perturbations mais le classement des deux échantillons est conservé aux trois températures explorées. L'utilisation de CO₂ industriel pose moins de problèmes dans les essais de réactivité en isotherme qu'en température croissante. Toutefois, nous avons choisi d'effectuer les divers essais de gazéification avec le CO₂ 4.8 (le plus pur).

II.3.2. Ensemble des échantillons :

Nous avons déterminé pour les cinq cokes la courbe d'évolution de réactivité (R) en fonction de l'usure (U) et cela à 850, 900 et 950°C (jusqu'à une usure de l'ordre de 65 %). La Figure 14 présente ces courbes.

L'examen de ces courbes montre qu'il existe sensiblement deux familles de cokes : ceux très réactifs qui présentent un maximum très important de réactivité aux environs de 25 % d'usure (BLACK WATER et MERLEBACH) et les autres (POCAHONTAS, MAC LURE et BLACK WATER) dont la réactivité évolue peu au cours de la gazéification. L'allure des courbes et le classement des échantillons restent inchangés aux différentes températures.

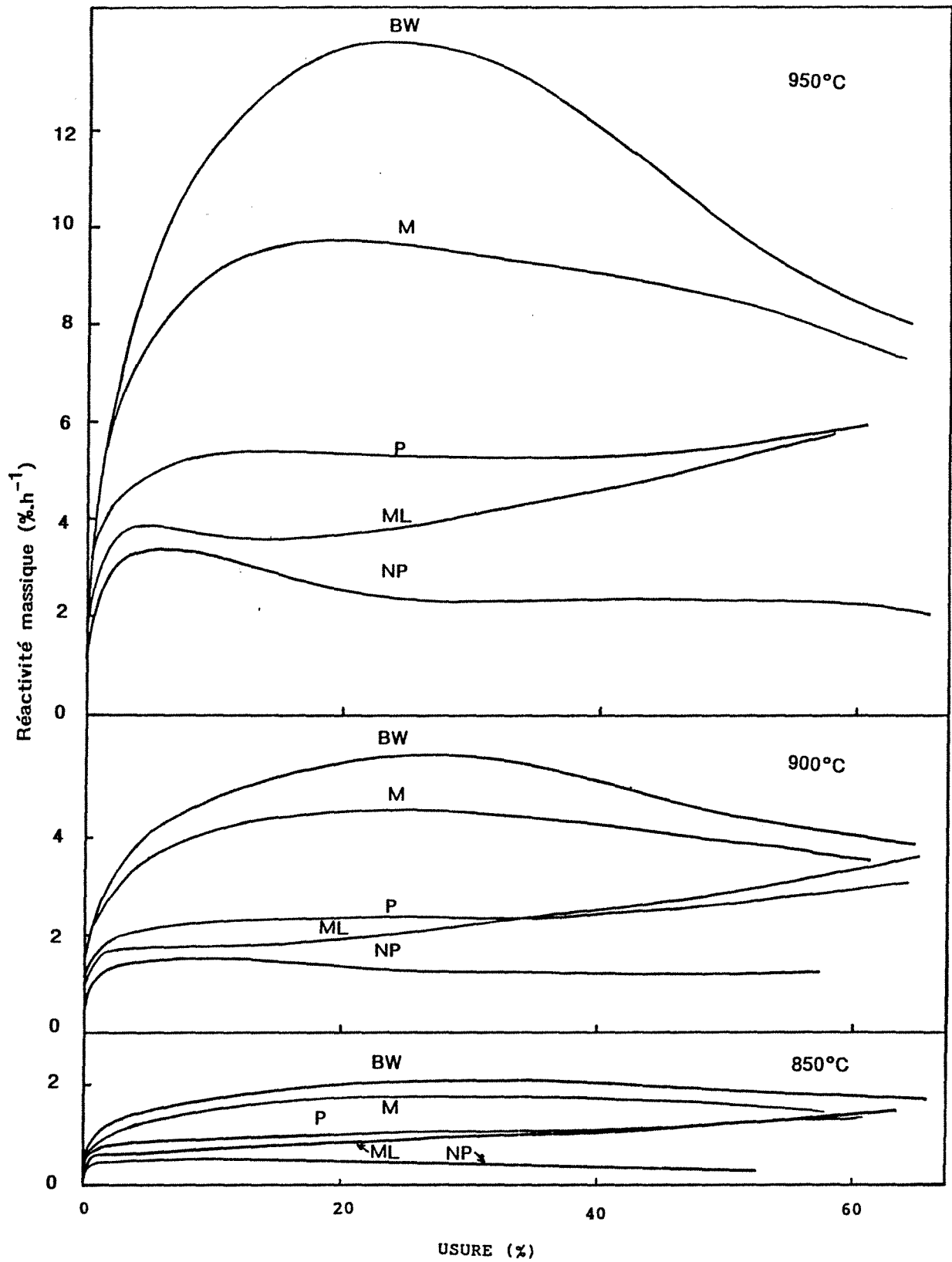


FIGURE 14 : COMPARAISON DES 5 ECHANTILLONS [CO₂ 4.8]

Dans le groupe des échantillons peu réactif il faut noter le fait que les cokes de MAC LURE et de NORWICH PARK présentent un léger maximum à faible usure (5 %) suivi d'une décroissance régulière pour le coke de NORWICH PARK ; dans le cas du coke de MAC LURE après le maximum la réactivité (R) diminue légèrement pour par la suite augmenter sensiblement de manière que pour une usure supérieure à 50 % le classement des cokes de POCAHONTAS et de MAC LURE soit inversé.

Ces évolutions peuvent s'expliquer par le développement plus ou moins important de la texture poreuse, ce que nous verrons par la suite.

Pour faciliter la comparaison des différents cokes, nous avons rassemblé, dans le Tableau 8, certaines valeurs de réactivité.

Quelle que soit l'expression de réactivité choisie, le classement reste le même mais à forte usure les valeurs des différentes réactivités se rapprochent et à ce moment c'est la réactivité intégrale (R_i) qui permet de mieux séparer les échantillons. En effet, la réactivité intégrale prend mieux en compte l'évolution antérieure de l'échantillon. La réactivité instantanée (R), comme son nom l'indique, donne une mesure ponctuelle qui c'est vrai dépend de l'usure antérieure mais d'une manière moins importante que dans le cas de la réactivité intégrale.

* * *

Dans les conditions opératoires utilisées, les cokes étudiés sont nettement différents tant par leur origine que par leur comportement lors de la gazéification. Ce comportement c'est-à-dire l'évolution de la réactivité (R) en fonction de l'usure doit être fortement lié à l'évolution de la porosité au cours de la conversion.

Valeur de réactivité à 900°C (% h-1)	R (U = 25 %)	\bar{R} (U = 25 %)	Ri (U = 25 %)		R (U = 60 %)	\bar{R} (U = 60 %)	Ri (U = 60 %)
Black Water	5,5	4,0	7,0		4,0	3,0	5,5
Merlebach	5,0	3,5	5,5		3,5	3,5	4,5
Pocahontas	2,6	1,9	3,0		3,5	1,5	3,0
Mac Lure	2,0	1,5	2,5		3,5	1,6	2,5
Norwich Park	1,3	1,2	2,0		1,0	1,1	2,5

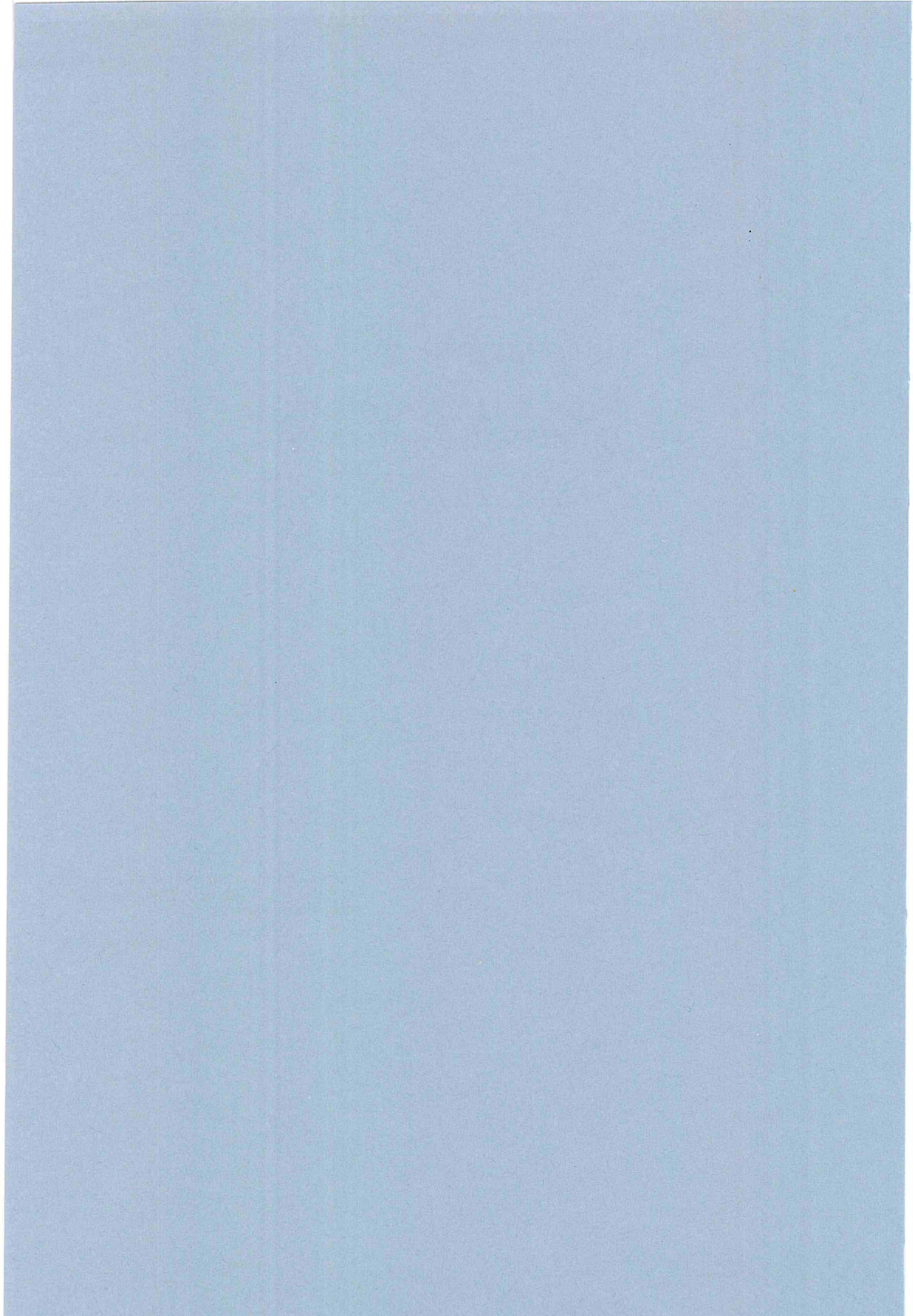
TABLEAU 8 : REACTIVITES DES 5 ECHANTILLONS A 900°C

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE METHODES PAR PENETRATION

It was a texture, I felt like I could reach out and touch it. It was so intense. The Blackness was so intense.

Charles DUKE Jr



Chapître III :

ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE METHODES PAR PENETRATION

III.1. Introduction :

Comme nous venons de le voir, l'étude de la cinétique de gazéification ne permet pas de localiser la réaction dans le coke. C'est la raison pour laquelle, il est intéressant de suivre la texture poreuse de l'échantillon pour différentes usures afin de compléter les renseignements sur le déroulement de la gazéification.

Compte tenu de l'impossibilité de suivre en continu l'évolution de la texture poreuse, nous avons préparé des échantillons à différents taux d'usure. Le coke de MERLEBACH présente un maximum de réactivité pour une usure de l'ordre de 25 %, aussi avons nous choisi d'étudier la texture poreuse des cokes de MERLEBACH et de POCAHONTAS bruts et gazéifiés à 25 % mais aussi à 5, 10 et 50 % pour mieux appréhender les phénomènes ; cette étude a été effectuée à trois températures : 850, 900 et 950°C.

Au vu des résultats précédents et pour comparer la gazéification de l'ensemble des échantillons, nous avons également étudié la texture poreuse des cokes de BLACK WATER, MAC LURE et NORWICH PARK bruts et gazéifiés à 900°C jusqu'à une usure de 25 %.

Pour caractériser la porosité d'un solide, il faut connaître l'étendue de la surface totale, la porosité différentielle (c'est-à-dire la répartition en taille des

pores) et le volume poreux total [41-45]. A ces données, on peut ajouter la forme des pores, l'homogénéité et l'anisotropie de la texture pour en obtenir une image représentative.

Deux types de méthodes peuvent être utilisées :

. Les méthodes par "visualisation" (d'imagerie) qui prennent en compte l'ensemble de la porosité ouverte et fermée, sans toujours pouvoir les distinguer.

. Les méthodes par "accessibilité" qui prennent en compte *la porosité accessible à un type de molécule dans des conditions données.*

Dans le premier cas on caractérise les "pleins", dans le second, on caractérise les "vides" ; de plus, leurs domaines d'utilisation ne sont pas les mêmes (Figure 15) et chacune des techniques utilisées présente ses avantages et ses inconvénients, certaines sont d'usage très courant, d'autres ne sont que rarement employées.

Parmi celles présentées sur la Figure 15, nous avons utilisé l'adsorption-désorption, la mesure de la masse volumique à l'hélium et au mercure (pycnométrie) et la porosimétrie au mercure qui sont des méthodes de caractérisation par accessibilité.

Nous avons également utilisé la technique de "visualisation" qu'est la Microscopie Electronique en Transmission, en contraste d'amplitude (fond noir 002). Nous considèrerons les résultats obtenus à l'aide de cette technique au chapitre suivant.

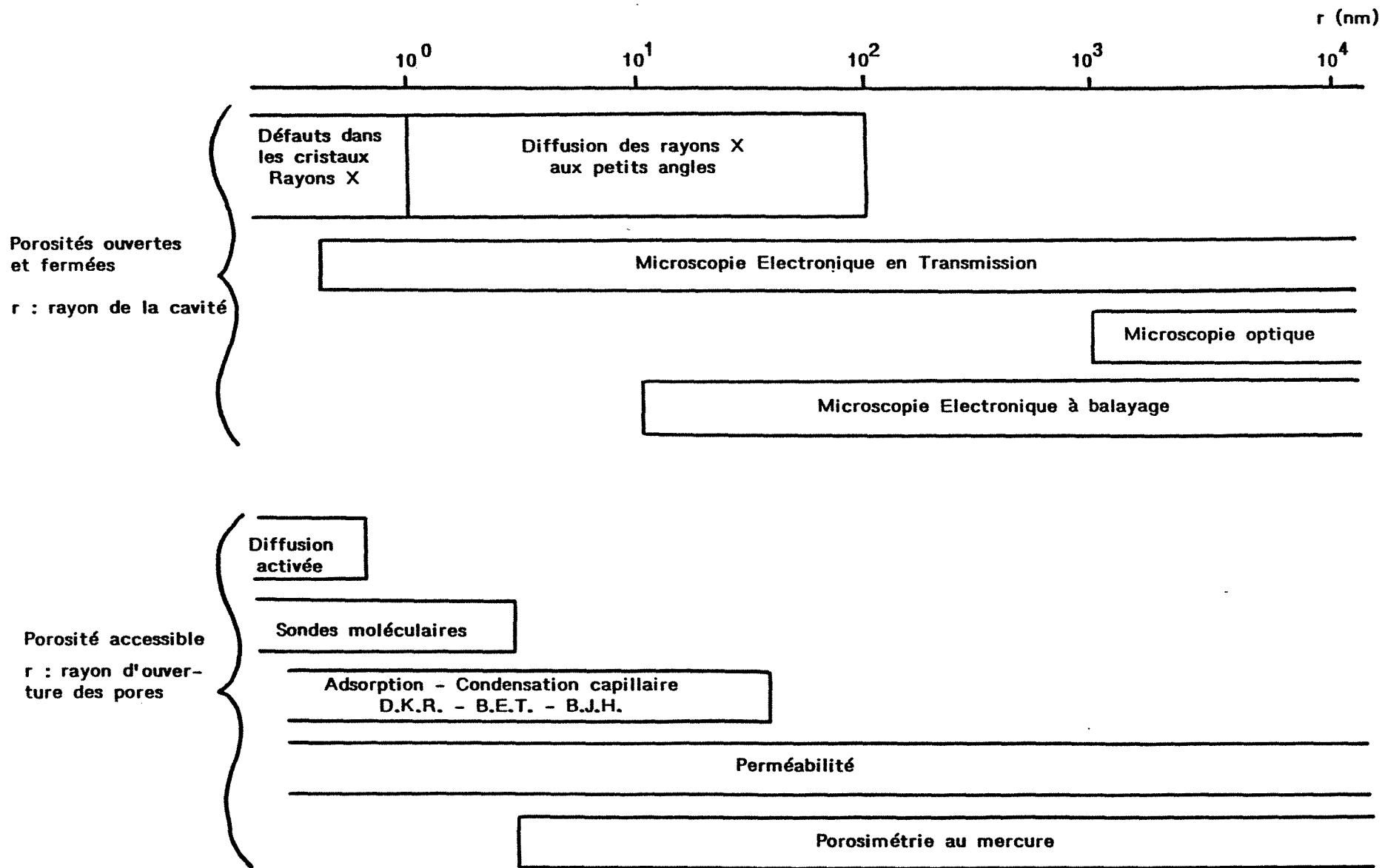


FIGURE 15 : METHODES D'ETUDE DE LA POROSITE

Chacune des techniques d'accessibilité ayant des domaines d'utilisation différents nous les considérerons successivement c'est-à-dire :

- . adsorption
- . porosimétrie au mercure.
- . masse volumique ou pycnométrie.

III.2. Etude par adsorption :

L'adsorption est un phénomène très général qui se retrouve à toutes les interfaces, nous ne considérerons ici que l'adsorption physique, due aux forces de VAN der WAALS, qui est à rapprocher de la condensation. Le film adsorbé se comporte comme un liquide à deux dimensions.

A partir du tracé de l'isotherme d'adsorption physique d'un adsorbat connu sur un corps poreux on peut déterminer, à l'aide de différentes méthodes (BET, DR, BJH), un certain nombre de caractéristiques :

- l'étendue de la surface,
- la répartition de la porosité*
- le volume microporeux

*Suivant la taille des pores on est amené à distinguer plusieurs catégories suivant leurs rayons équivalents r ; nous avons adopté la nomenclature suivante :

- $r < 0,2 \text{ nm}$: ultramicropores,
- $0,2 < r < 2 \text{ nm}$: micropores,
- $2 < r < 50 \text{ nm}$: mésopores,
- $r > 50 \text{ nm}$: macropores.

III.2.1. Méthodes d'exploitation et appareillage :

III.2.1.1. Méthode B.E.T. (BRUNAUER, EMMET, TELLER) [46] :

La méthode B.E.T., qui étudie la formation de la multi-couche, étant la plus fréquemment utilisée, nous ne nous étendrons pas sur le principe de la détermination qui par ailleurs a fait l'objet de nombreux articles et ouvrages. Signalons que nous utilisons la transformée linéaire de l'équation B.E.T. qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

où P désigne la pression d'équilibre, P_0 la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température du système, V le volume du gaz adsorbé à la pression d'équilibre, V_m le volume de gaz équivalent à une couche monomoléculaire et C une constante qui dépend de l'énergie d'adsorption. En portant sur un graphique $P/[V (P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite dont la pente est $(C - 1)CV_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/(C V_m)$. Les points expérimentaux se placent généralement bien sur cette droite pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 environ. Sachant que 1 cm³ d'azote occupe une surface de 4,35 m², l'aire de la surface A est donnée par : $A = 4,35 V_m$ (m².g⁻¹). Dans le cas de l'adsorption de CO₂ à 195 K, nous avons $A = 4,57 V_m$ (m².g⁻¹).

III.2.1.2. Méthode D.R. (DUBININ-RADOUCHKEVICH) [47] :

La théorie B.E.T. utilise pour le calcul de surface un domaine de pression relative où l'adsorption multimoléculaire interdit en fait son application au cas d'adsorbants de fine porosité, ce qui n'est pas le cas de la méthode D.R. Cette méthode est dérivée de la théorie du potentiel de POLANYI et exploite une équation proposée par DUBININ et RADOUCHKEVITCH ; dans le cas de solides ayant une porosité suffisamment fine pour que les potentiels d'adsorption créés par les parois en regard d'un même pore se recouvrent partiellement, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[- B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\text{Log} \frac{P}{P_0} \right)^2 \right] \quad (22)$$

où V est le volume adsorbé à la pression relative P/P_0 , V_0 est le volume des micropores, B est un coefficient d'affinité, β est une constante caractéristique de l'adsorbant et T est la température en K.

L'équation [22] peut se mettre sous la forme :

$$\text{Log}(V) = \text{Log}(V_0) - D \left(\text{Log} \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (23)$$

où $D = B(T/\beta)^2$ est constant pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée.

Ainsi le tracé de $\text{Log}(V)$ en fonction de $[\text{Log}(P/P_0)]^2$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine (Y_0) donne le volume de la microporosité :

$$Y_0 = \text{Log}(V_m).$$

On obtient la surface par $A = 4,35 V_m \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$, pour l'azote à 77 K et $A = 4,57 V_m \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$ pour le CO_2 à 195 K.

La méthode D.R. est mieux adaptée que la méthode B.E.T. à l'étude de corps très ultramicroporeux [48]. Dans ce cas, à partir de ce volume on détermine une surface équivalente.

III.2.1.3. Détermination de la répartition de la porosité :

La porosité différentielle est la répartition du volume poreux ou de la surface interne selon la dimension des pores qui y donnent accès. Les méthodes utilisées pour étudier cette répartition dans le domaine des micropores exploitent les résultats des isothermes de désorption. Ces méthodes dérivent de celle préconisée par BARRET, JOYNER et HALENDA ou B.J.H. [49] modifiée par MONTARNAL [50, 52] et améliorée par PERROT [53, 54]. Lors de l'adsorption d'un gaz sur un corps poreux, il se produit en plus de la formation d'un film multimoléculaire sur les parois des pores une condensation capillaire qui obéit à la Loi de KELVIN. Le principe de la méthode consiste en un découpage de l'isotherme de désorption en une série d'intervalles à partir de $P/P_0 = 1$. On calcule ensuite les courbes cumulative et différentielle de répartition des pores . Le détail des calculs se trouve en ANNEXE 1.

III.2.1.4. Appareillage :

Pour déterminer la surface (N_2 , 77 K et CO_2 , 195 K) des cokes bruts de MERLEBACH et de POCAHONTAS nous avons utilisé un appareil manuel représenté à la Figure 16. L'échantillon placé dans une cellule est dégazé à 125°C sous un vide de l'ordre de 10^{-3} Pa pendant environ 17 h. Il est ensuite plongé dans le bain cryogénique (N_2 liquide [77 K] ou mélange de glace

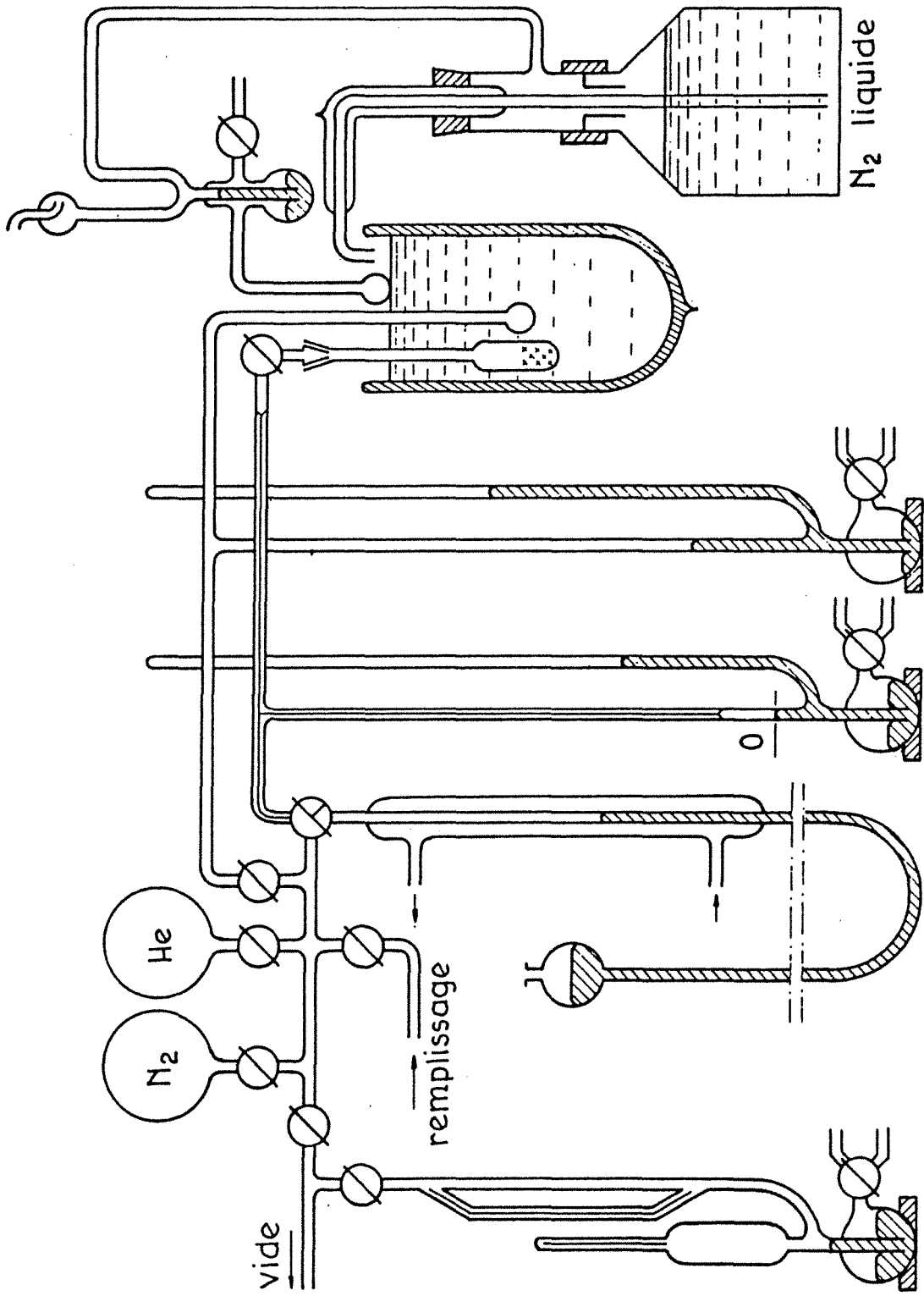


FIGURE 16 : DETERMINATION DES AIRES B.E.T. (Appareil manuel)

carbonique et d'acétone/éthanol [195 K] ou mélange de glace et d'eau [273 K]). A l'aide de la burette, on envoie un certain volume d'azote qui s'adsorbe en partie sur l'échantillon. Le volume de gaz non adsorbé correspond au gaz qui occupe le volume mort de l'appareil sous la pression d'équilibre. Il est déterminé dans une expérience préalable où l'on remplace l'azote par de l'hélium gaz non adsorbable dans les conditions de l'expérience. Un manomètre indique la pression résiduelle après l'adsorption. Un autre manomètre relié à une cellule remplie d'azote et plongeant dans le Dewar d'azote liquide indique la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de l'expérience. On injecte chaque fois un volume connu d'azote jusqu'à ce que la pression d'adsorption atteigne la pression de vapeur saturante.

Les autres mesures d'adsorption ont été effectuées essentiellement sur les coques gazéifiés à l'aide d'un appareil automatique Sorptomatic 1800 puis 1900 de CARLO ERBA. Ces appareils reprennent le même principe que celui de l'appareil manuel. La burette est remplacée par un piston de volume connu très précisément maintenu à 37°C et rempli sous une pression donnée. Il est également possible d'effectuer la désorption automatiquement après être arrivé à saturation et obtenir ainsi l'isotherme de désorption à partir de laquelle la répartition des pores peut être calculée. La précision des mesures est de l'ordre de 2 %.

L'acquisition et le traitement numérique des données fournissent directement le tracé des isothermes, des transformées B.E.T. et D.R. ainsi que le calcul de la surface et de la répartition poreuse dans le cas de la désorption en utilisant la méthode décrite précédemment.

A l'aide du sorptomatic nous avons effectué des mesures d'adsorption de N_2 à 77 K et de CO_2 à 273 K.

III.2.2. Etude de l'évolution de la texture poreuse au cours de la gazéification (MERLEBACH, POCAHONTAS) :

III.2.2.1. Echantillons bruts :

Les essais d'adsorption ont été effectués sur les cokes bruts de MERLEBACH et de POCAHONTAS à l'aide de l'appareil manuel.

La Figure 17 présente les isothermes d'adsorption obtenues ainsi que les transformées linéaires B.E.T. Le Tableau 9 donne les valeurs des aires spécifiques déterminées à l'aide des transformées linéaires.

On utilise généralement les isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K. Cependant, l'accessibilité de la porosité des cokes bruts est limitée par des étranglements si étroits qu'ils ne peuvent être franchis par les molécules dans ces conditions [55]. C'est pour cela que des déterminations ont été effectuées à plus haute température (195 K) avec CO_2 . Les valeurs ainsi obtenues sont effectivement supérieures aux précédentes (Tableau 9). Néanmoins, les unes et les autres sont très faibles et caractéristiques des textures poreuses des charbons et des cokes non activés et des difficultés d'accessibilité bien connues, même le CO_2 à 195 K ne pénètre pas bien [56].

III.2.2.2 Echantillons gazéifiés :

Les mesures d'aires spécifiques sur les échantillons bruts montrent une texture fine et développée mais peu accessible : l'aire B.E.T. augmente avec la température d'adsorption (diffusion activée). Aussi, après une certaine usure, l'accessibilité doit augmenter. C'est ce que l'on constate (Tableau 10) : l'aire spécifique déterminée avec N_2 à 77 K croît d'une manière importante avec

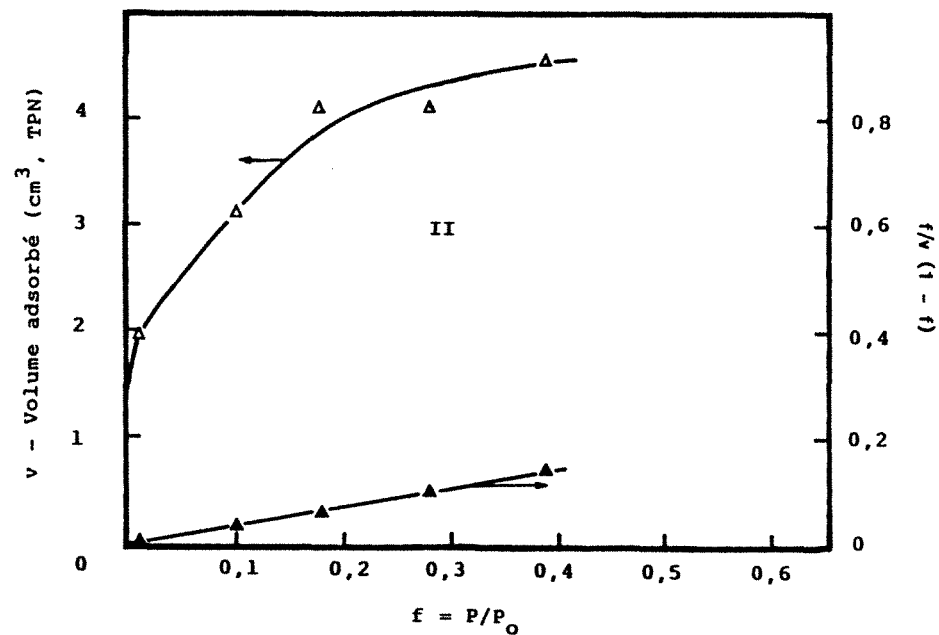
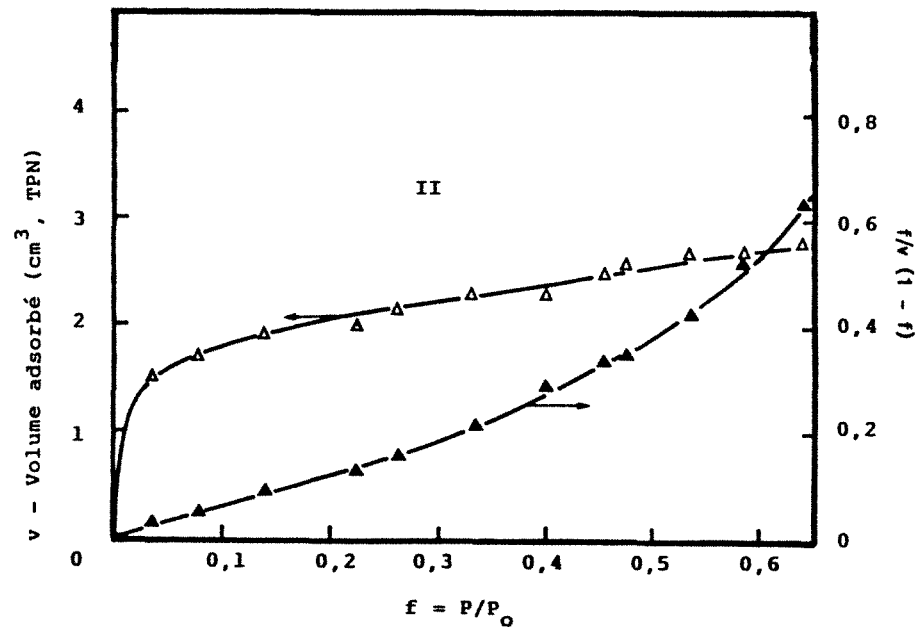
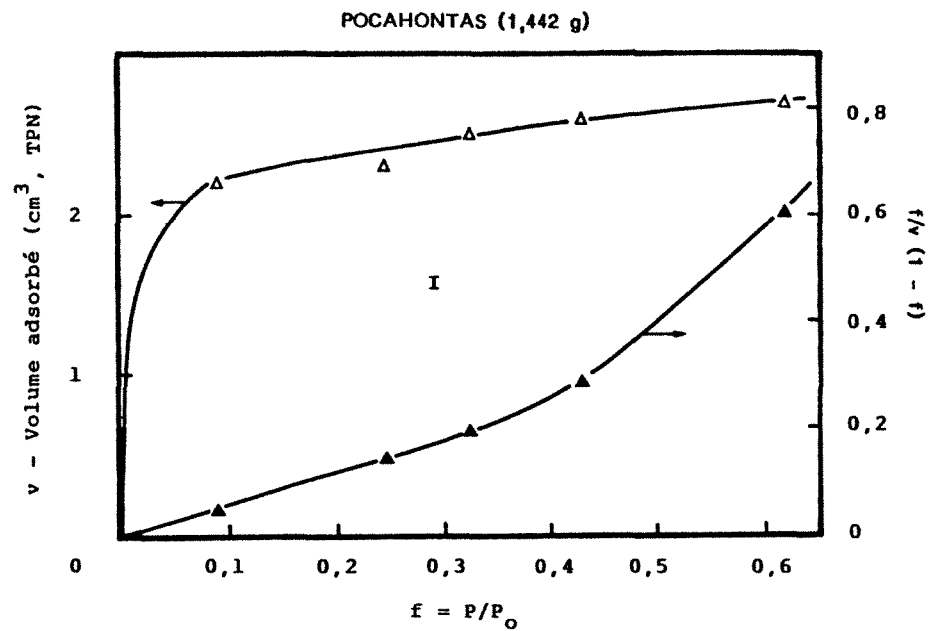
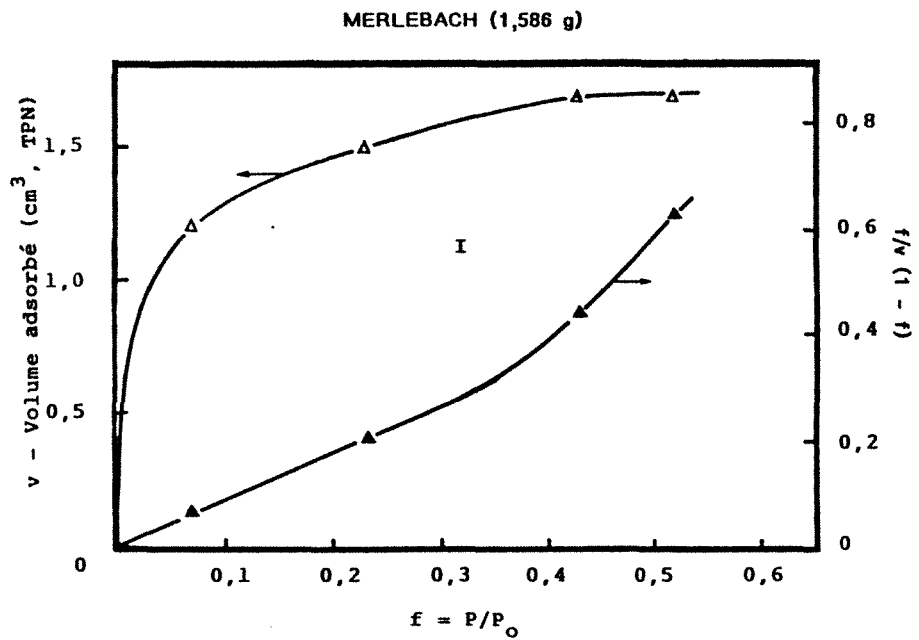


FIGURE 17 : ISOTHERMES D'ADSORPTION ET TRANSFORMEES LINEAIRES
 I (N₂, 77 K) II (CO₂, 195 K)

Echantillon brut	A BET (m ² .g ⁻¹)	
	N ₂ , 77 K	CO ₂ , 195 K
MERLEBACH	3,2	5,9
POCAHONTAS	4,8	9,0

TABLEAU 9 : COMPARAISON DES AIRES B.E.T. : N₂ ET CO₂

l'usure. Très rapidement dès le début de la gazéification, les étranglements qui ferment une partie de la porosité sont élargis.

La Figure 18 reprend l'ensemble des données du Tableau 10. On constate que les deux coques ont un comportement similaire : forte augmentation de l'aire B.E.T. au début de la gazéification, passage par un maximum et d'une manière générale décroissance à plus forte usure.

Les coques ont une texture ultramicroporeuse dont l'accès est limité par des étranglements dont la plupart ont des dimensions si faibles qu'ils ne peuvent être franchis par les molécules de gaz que lorsque celles-ci ont une énergie suffisante. On a une diffusion activée qui explique que sur chacun des deux coques bruts à 195 K le dioxyde de carbone peut franchir des étranglements qui sont inaccessibles à 77 K aux molécules d'azote. Effectivement, les valeurs des aires B.E.T. mesurées sur les coques bruts sont plus élevées dans le premier cas que dans le second (Tableau 9). A fortiori les valeurs sont plus élevées si on utilise le CO_2 à 273 K. En début de gazéification les étranglements sont attaqués en priorité ce qui entraîne une augmentation rapide des aires B.E.T. - N_2 - 77 K (Tableau 10). Le développement de la surface ainsi atteinte est plus important lorsque la texture du coke brut est plus microporeuse.

Cette période initiale qui diffère peu aux trois températures expérimentées pour chacun des deux échantillons, peut se prolonger jusqu'à des taux de gazéification de l'ordre de 25 %. La surface développée peut alors passer par un maximum et atteindre une valeur élevée (une centaine de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le coke de MERLEBACH dans le cas présent). La gazéification se prolongeant, les pores s'élargissent et peuvent même fusionner ce qui explique la diminution de la surface. L'attaque des étranglements a ouvert l'accès d'une porosité dont les parois participent d'autant plus à la réaction que la vitesse de l'acte chimique

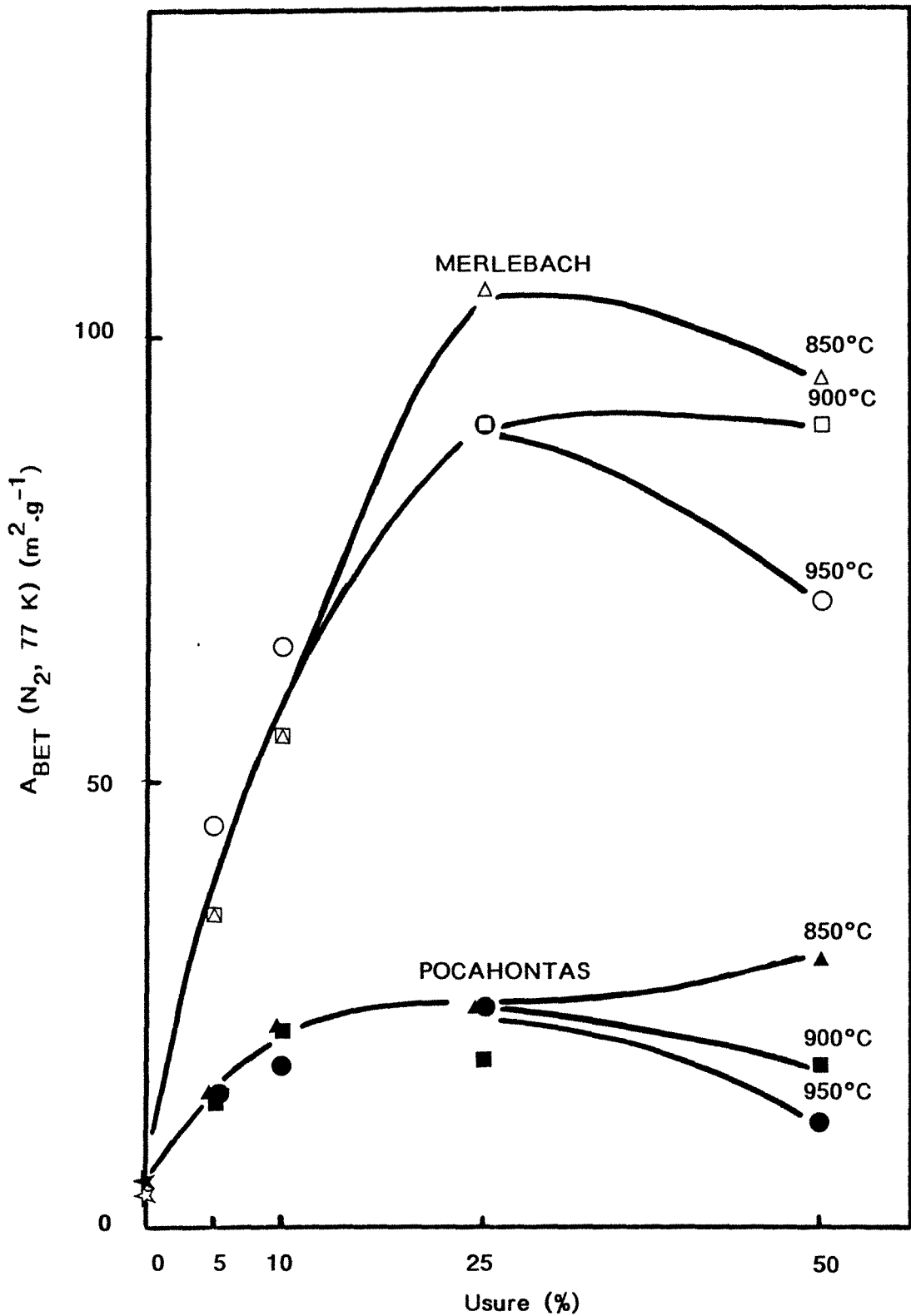


FIGURE 18 : AIRES B.E.T. [N_2 , 77 K] EN FONCTION DE L'USURE

Aire BET m ² .g ⁻¹		MERLEBACH			POCAHONTAS		
Temp. Gaz. °C		850	900	950	850	900	950
Usure %	5	35	35	45	15	14	15
	10	55	55	65	22	22	18
	25	105	90	90	25	19	25
	50	95	90	70	30	18	12
Brut		3,2			4,8		

TABLEAU 10 : AIRES B.E.T. (N₂, 77 K)

est plus faible. Effectivement, on constate que la gazéification se développe d'autant plus en profondeur que, toutes choses égales par ailleurs, la température est plus faible (Tableau 10).

Il faut signaler également que l'évolution au cours de l'usure des aires B.E.T. et de la réactivité R ont la même allure surtout dans le cas du MERLEBACH et donc qualitativement aire B.E.T. et réactivité sont reliées entre elles.

Les Figures 19 et 20 donnent les courbes différentielles de répartitions poreuses et les volumes cumulés pour les pores de rayon équivalent inférieur à 30 nm ; valeurs obtenues par l'analyse des isothermes de désorption, suivant la méthode indiquée précédemment.

L'examen des Figures 19 et 20 montre que pour les micropores ($r < 2$ nm), deux familles peuvent être distinguées avec des rayons $r = 1,1$ nm et $r = 1,7$ nm. D'une manière générale, le volume des micropores augmente au cours de la gazéification d'ou l'accroissement de l'aire B.E.T.

En ce qui concerne les mésopores, les résultats sont à prendre avec réserve surtout pour ceux de rayon proche de 30 nm pour lesquels, du fait de la technique expérimentale, l'erreur est très grande.

III.2.2.3. Relation réactivité-aire :

Nous avons vu que dans le cas d'une surface parfaitement accessible d'un graphite pur, la vitesse de gazéification peut se mettre sous la forme :

$$V = 118 \cdot 10^{14} \exp \frac{(-360)}{RT} \quad (18)$$

(V en $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

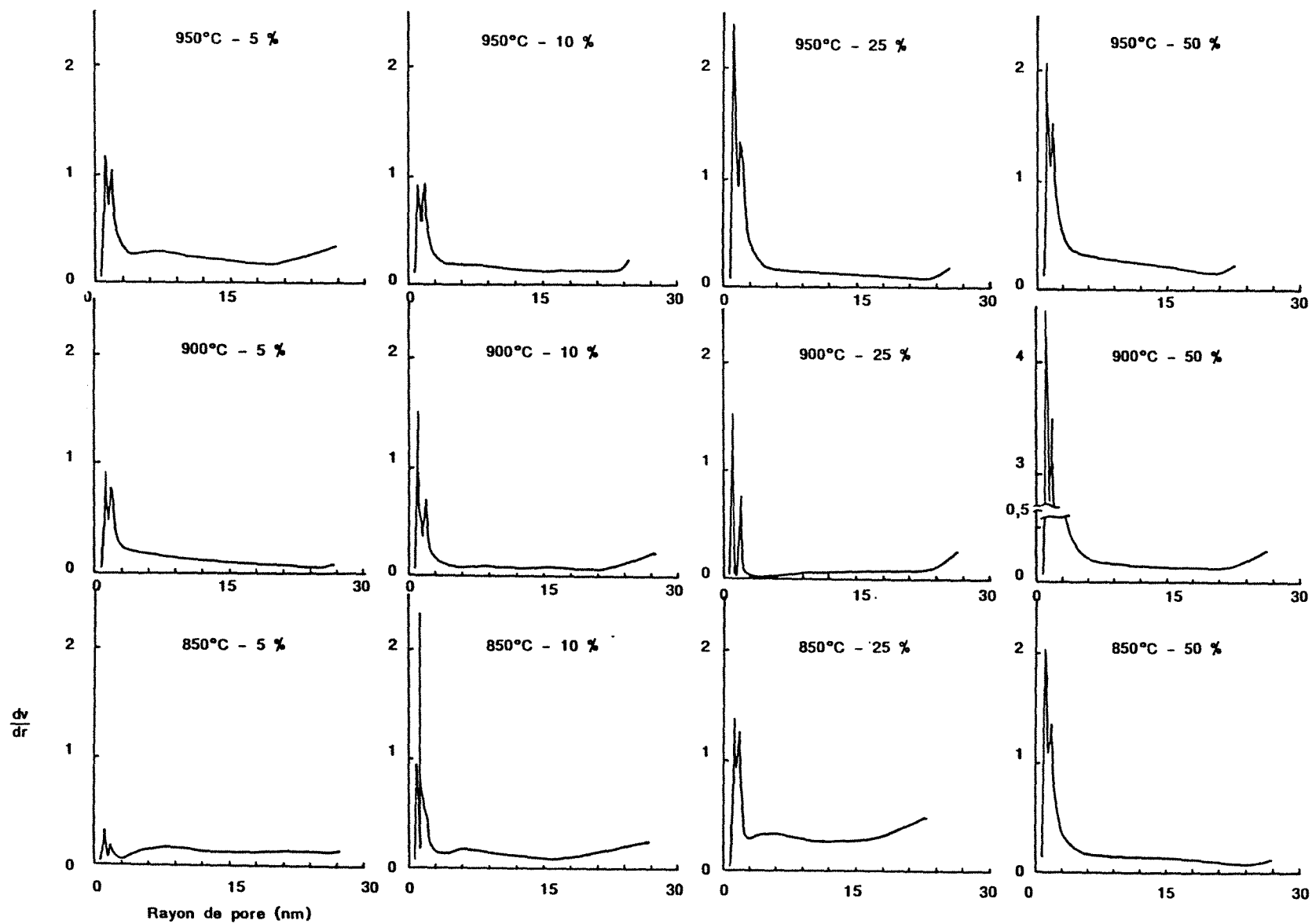


FIGURE 19 : POROSITE DIFFERENTIELLE ($\frac{dv}{dr} - 10^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$) [MERLEBACH]

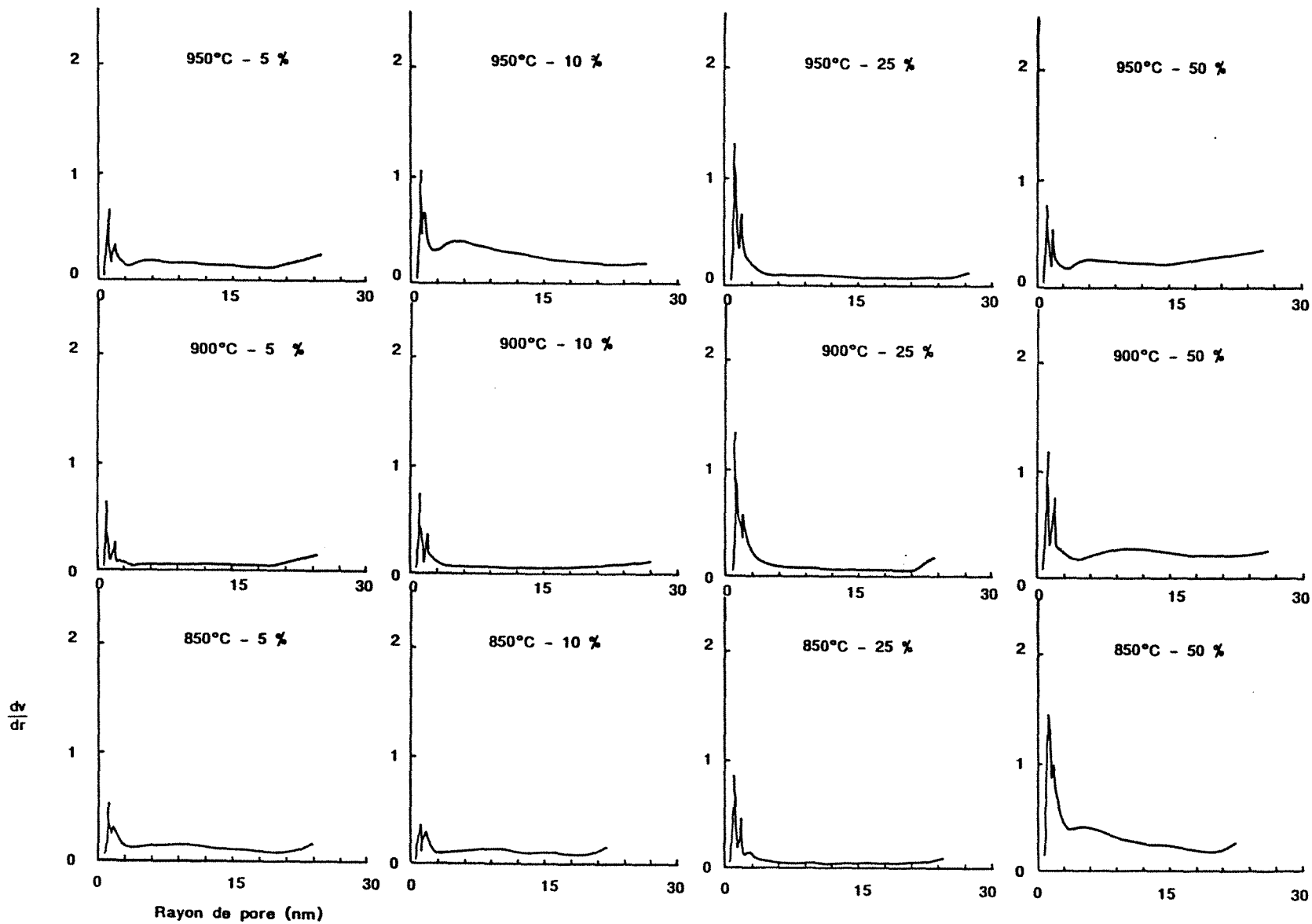


FIGURE 20 : POROSITE DIFFERENTIELLE ($dv/dr - 10^{-1}.cm^3.g^{-1}.nm^{-1}$) [POCAHONTAS]

Ce qui, dans nos conditions, donne :

$$\begin{array}{ll} V = 0,2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1} & \theta = 850^{\circ}\text{C} \\ V = 1,1 & \text{"} \quad \theta = 900^{\circ}\text{C} \\ V = 5,1 & \text{"} \quad \theta = 950^{\circ}\text{C} \end{array}$$

Si l'on compare ces valeurs, représentatives du régime chimique, à celle de R/A_{BET} (Tableau 11), nous constatons que pour le MERLEBACH, plus la température de gazéification est élevée et plus l'écart est grand entre R/A_{BET} et V ; pour le POCAHONTAS, l'écart est nettement plus faible. Ceci montre que le régime de gazéification est plus diffusionnel pour le coke de MERLEBACH que pour le coke de POCAHONTAS.

Ainsi, pouvons nous dire que plus un coke est réactif et plus la réactivité par unité de surface de celui-ci dépend de l'accessibilité de la texture poreuse et de son évolution au cours de la gazéification.

III.2.3. Ensemble des échantillons :

Sur les cinq échantillons de cokes, comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons étudié la texture microporeuse sur les échantillons bruts et gazéifiés à 900°C jusqu'à une usure de 25 %. Les mesures d'adsorption de N_2 à 77 K ont été complétées par des mesures d'adsorption de CO_2 à 273 K ceci pour palier les difficultés de pénétration de N_2 à 77 K.

Les résultats de l'adsorption de N_2 à 77 K et de CO_2 à 273 K sont données dans le Tableau 12 où les échantillons sont classés par ordre de réactivité décroissante.

Echantillon	consigne °C	U visé %	U réelle %	Moy. gaz. °C	R % h-1	A BET m ² .g-1	R/A BET mg.m-2.h-1
MERLEBACH PILONNE	950	5	5,2	952	8,5	45	1,9
		10	10,4	952	10,0	65	1,5
		25	25,4	951	11,0	90	1,2
		50	50,4	953	9,5	70	1,4
	900	5	5,3	901	3,5	35	1,0
		10	9,9	902	4,0	55	0,7
		25	23,8	902	5,0	90	0,6
		50	50,6	902	4,5	90	0,5
	850	5	5,2	853	1,3	35	0,4
		10	10,4	853	1,6	55	0,3
		25	25,3	853	1,8	105	0,2
		50	49,6	853	2,0	95	0,2
POCAHONTAS	950	5	5,3	952	5,0	15	3,3
		10	10,4	951	4,5	18	2,5
		25	26,4	951	5,5	25	2,2
		50	50,8	952	5,5	12	4,6
	900	5	5,3	902	2,2	14	1,6
		10	12,3	901	2,4	22	1,1
		25	24,7	901	2,6	19	1,4
		50	51,2	901	3,0	18	1,7
	850	5	5,2	853	0,8	15	0,5
		10	9,9	853	0,9	22	0,4
		25	26,6	851	1,2	25	0,5
		50	47,4	850	1,2	30	0,4

TABLEAU 11 : VITESSE DE GAZEIFICATION PAR UNITE DE SURFACE

Aire m ² .g ⁻¹	N ₂ - 77 K		CO ₂ - 273 K	
	Brut	900°C/25 %	Brut	900°C/25 %
Black Water	< 3	185	35	220
Merlebach	3,2	90	13	190
Pocahontas	4,8	19	14	175
Mac Lure	< 3	10	7	130
Norwich Park	< 3	50	16	100

TABLEAU 12 : AIRES B.E.T. (N₂, 77 K) - AIRES DUBININ A_D (CO₂, 273 K)

Nous remarquons que, comme précédemment, la valeur de l'aire B.E.T. mesurée sur les coques bruts reste très faible, par contre, la valeur de celle-ci sur les échantillons gazéifiés à 25 % d'usure peut être très importante ($185 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le BLACK WATER).

La valeur de l'aire B.E.T. mesurée varie dans le même sens selon l'importance de la microporosité comme nous le montre la Figure 21.

Sur les quatre premiers coques gazéifiés (du BLACK WATER au MAC LURE), il existe une relation, au moins qualitative, entre la réactivité et l'aire B.E.T. Cette relation est mise en défaut par le coke de NORWICH PARK gazéifié dont l'aire B.E.T. est de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (valeur supérieure à celle de POCAHONTAS dans les mêmes conditions), alors que ce coke est le moins réactif.

Ce dernier point peut être expliqué par le fait que la texture du NORWICH PARK devient très rapidement accessible ce qui conduit à une aire B.E.T. importante, mais les potentialités restent faibles si bien que la surface ainsi développée est moins réactive que dans les autres cas, la quantité de sites actifs par unité de surface devrait être faible.

A 273 K, la pression vapeur saturante du CO_2 est de l'ordre de 3,5 MPa alors que la pression maximale dans la cellule de mesure est de l'ordre de 0,1 MPa, si bien que la valeur maximale de P/P_0 obtenue est voisine de 0,03.

Nous voyons donc que les valeurs de P/P_0 restent très faible et sortent du domaine d'application de la Théorie B.E.T. ($0,05 < P/P_0 < 0,5$). Pour exploiter les courbes d'adsorption ainsi obtenues, nous avons donc utilisé la méthode D.R.

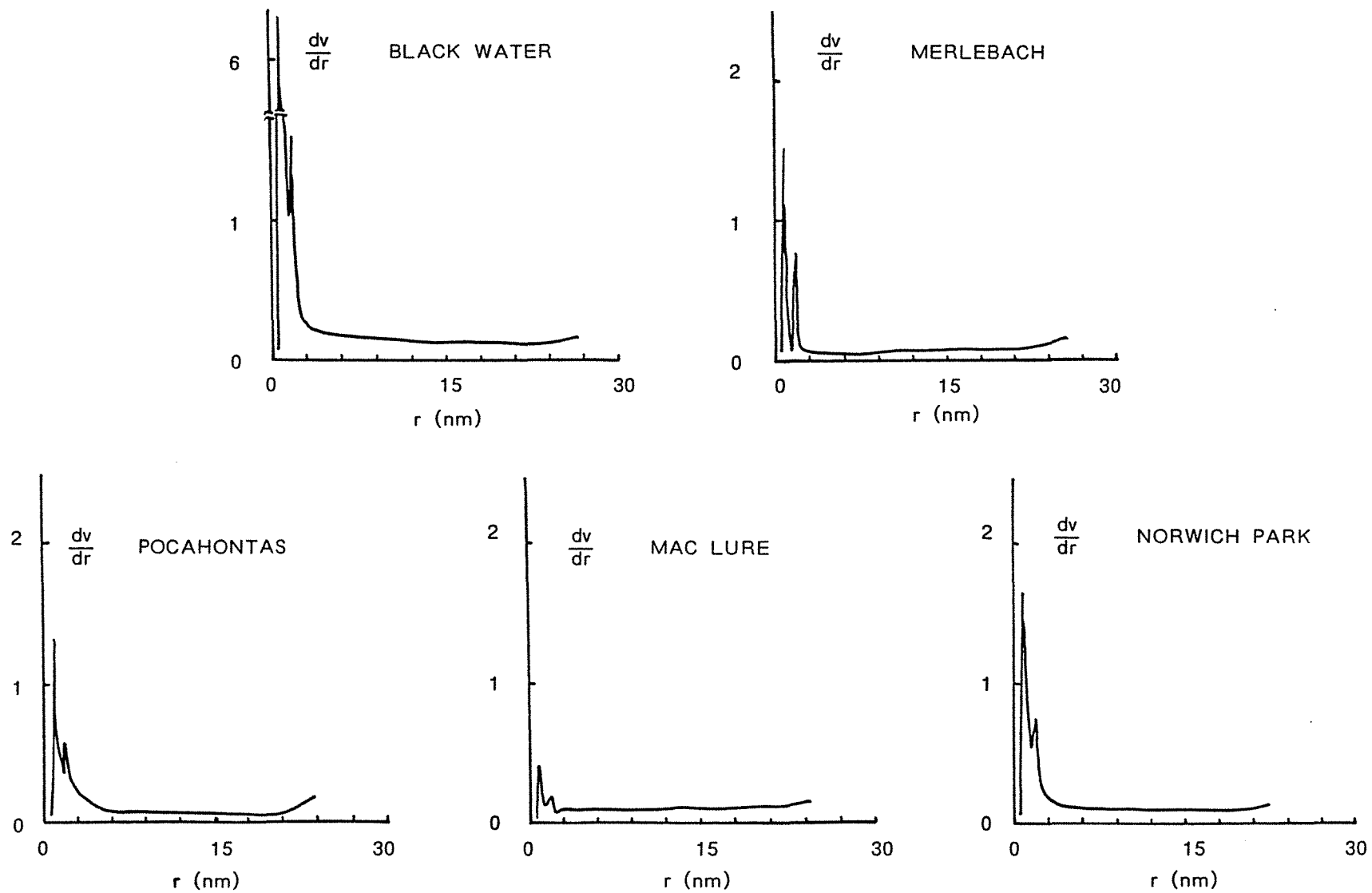


FIGURE 21 : POROSITE DIFFERENTIELLE DES 5 ECHANTILLONS (25 % d'usure)

Le Tableau 12 donne les résultats de ces mesures sur les coques bruts et gazéifiés. La valeur de l'aire mesurée (A_D), sur les échantillons bruts, est nettement plus importante que dans le cas de N_2 à 77 K. Deux faits expliquent ces résultats. Premièrement, la méthode D.R., toutes choses égales par ailleurs, conduit à des valeurs supérieures à celles déterminées par la méthode B.E.T. Deuxièmement, comme la température de mesure est plus élevée, (273 K), le CO_2 tend à pénétrer plus profondément que ne le fait N_2 à 77 K (diffusion activée).

L'examen des valeurs de l'aire sur les bruts montre une évolution proche de celle des aires B.E.T. déterminées sur les coques gazéifiés (N_2 , 77 K), avec en plus un point particulier : les coques de MERLEBACH et de POCAHONTAS ont des aires voisines.

Par contre, sur les coques gazéifiés, l'évolution de l'aire ainsi déterminée va dans le même sens que celui de la réactivité. Sur la Figure 22 on a porté l'évolution de l'aire (A_D) en fonction de la réactivité moyenne pour 25 % d'usure à 900°C (\bar{R}).

La Figure 22 peut s'interpréter de deux manières différentes :

. La relation entre A_D et \bar{R} est de degré supérieur à 1 et les résultats sont passablement dispersés (mais qu'elle en serait la signification physique ?).

. La relation entre A_D et \bar{R} est linéaire, mais il existe deux classes de coques : les coques peu réactifs (POCAHONTAS, MAC LURE, NORWICH PARK) et les coques plus réactifs (MERLEBACH, BLACK WATER). Cette distinction peut déjà être réalisée par l'examen des courbes de réactivité en fonction de l'usure (Figure 14) ou apparaît une nette différence dans l'allure de celle-ci.

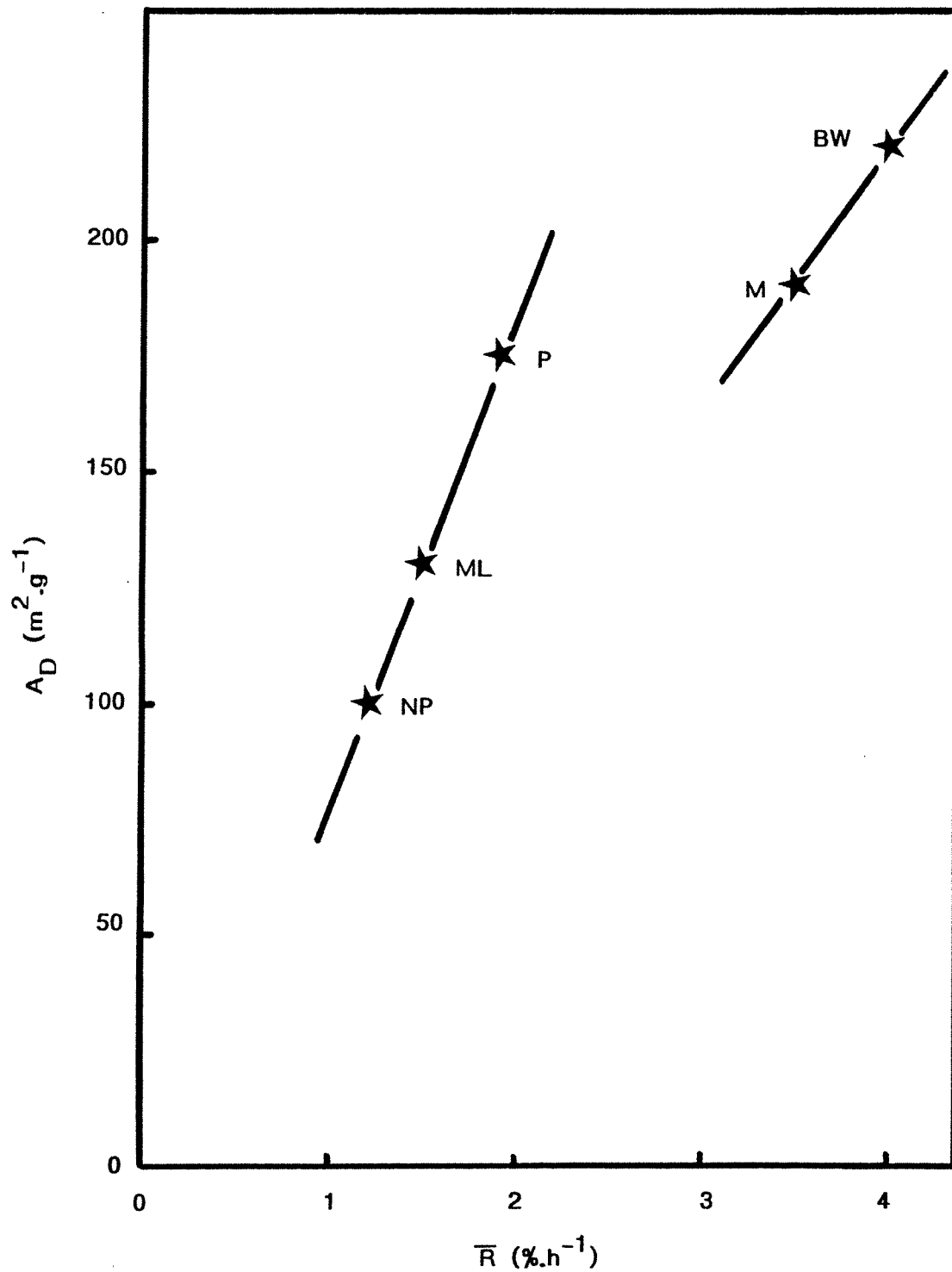


FIGURE 22 : AIRE EQUIVALENTE A LA MICROPOROSITE A_D
EN FONCTION DE LA REACTIVITE \bar{R}
A 900°C - 25 % D'USURE.

Nous privilégions plus particulièrement la deuxième hypothèse qui sera confirmée ultérieurement.

Si comme précédemment nous comparons les valeurs de R/A portée au Tableau 13, avec celle de la vitesse de gazéification V ($V = 1,1 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à 900°C), nous pouvons faire deux remarques :

. Selon toute vraisemblance, l'aire B.E.T. (N_2 à 77 K) ne représente qu'une partie de la microporosité intervenant lors de la gazéification, c'est-à-dire qu'il existe une surface non accessible à N_2 qui réagit.

. Les valeurs de R/A_D tendent à montrer l'existence de deux groupes de cokes. Ce dernier point avait déjà été mis en évidence précédemment et confirme l'hypothèse précédente.

* * *

L'examen des différentes mesures réalisées montre que l'adsorption, tant de N_2 à 77 K que de CO_2 à 273 K , sur les cokes bruts ne conduit pas à des résultats exploitables dans le sens d'une prévision de la réactivité. Si par cette technique nous ne pouvons prédire la réactivité par contre, nous pouvons mieux comprendre le phénomène. La réactivité est directement reliée à la présence d'une microporosité très fine dont une partie seulement est décelable par adsorption de N_2 à 77 K . L'adsorption de CO_2 à 273 K révèle une

	R/ A D (mg.h-1.m-2)	R/ A BET (mg.h-1.m-2)
Black Water	0,30	0,3
Merlebach	0,30	0,6
Pocahontas	0,15	1,4
Mac Lure	0,15	2,0
Norwich Park	0,15	0,3

**TABLEAU 13 : VITESSE DE GAZEIFICATION PAR UNITE DE SURFACE
(Aire DUBININ A_D et Aire B.E.T.)**

microporosité plus importante que dans le cas précédent et qui se rapproche plus de celle qui intervient lors de la gazéification. Ce dernier résultat indique donc l'importance très grande de la microporosité dans ce genre de réaction gaz-solide.

III.3. Porosimétrie au mercure :

L'adsorption de gaz permet de caractériser essentiellement la micro et une partie de la mésoporosité. Aussi, pour caractériser les pores de plus grand rayon équivalent (macroporosité), il est nécessaire d'utiliser une autre technique : la porosimétrie au mercure.

III.3.1. Principe et appareillage [45] :

III.3.1.1. Principe :

Le mercure ne mouille pas le coke, les forces de tension superficielle s'opposent à la pénétration dans les pores. Pour un pore de rayon r , la résultante des composantes normales au plan du cercle de contact est égale à $2\pi r \sigma \cos \theta$ où σ est la tension superficielle du mercure, θ l'angle de contact mercure-paroi du pore.

Si l'on exerce une pression P sur le mercure, celui-ci pénètre dans les pores jusqu'à ce que l'équilibre entre les forces dues à la pression et à la tension superficielle soit réalisée ; on a alors :

$$P\pi r^2 = 2\pi r \sigma \cos\theta \quad (24)$$

Cette relation permet de déterminer le rayon minimum des pores jusqu'où le mercure pénètre sous une pression P . En prenant $\sigma = 0,48 \text{ N.m}^{-1}$ et $\theta = 141,3^\circ$ valeurs les plus communément admises pour le couple mercure-carbone, on obtient la relation :

$$r = 760/P \quad (25)$$

r et P étant exprimés respectivement en nm et MPa.

La porosimétrie au mercure permet d'accéder à des pores de plus en plus fins en augmentant la pression exercée sur le mercure. Le volume de mercure ainsi injecté entre deux pressions P_1 et P_2 conduit au volume attribuable aux pores dont les rayons équivalents sont compris entre les valeurs correspondantes r_1 et r_2 .

Le principe de cette méthode est simple mais lorsque la pression devient très élevée, des phénomènes parasites (destruction des parois, ...) ont lieu et conduisent le mercure à pénétrer dans des pores ou normalement il ne le ferait pas. KADLEC [57] a montré que pour une pression supérieure à 30 MPa les pores de rayons compris entre 0,8 et 1,5 nm sont remplis simultanément avec les pores de rayon compris entre 2 et 40 nm ce qui conduit à une surestimation du volume des mésopores (2 à 50 nm), mais d'une manière générale le volume associé à ces mésopores est assez faible.

III.3.1.2. Appareillage :

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil CARLO ERBA :

Porosimeter 2000. Nous l'avons utilisé entre la pression atmosphérique (0,1 MPa) et 170 MPa, ce qui correspond à des pores de rayons compris entre 7500 et 4,5 nm. Le traitement des données est informatisé. Le système permet,

éventuellement, l'acquisition manuelle de mesures faites pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Le remplissage des cellules par le mercure est réalisé sous vide grâce à un appareil Macropore Unit 120 de marque CARLO ERBA. Cet appareil permet de déterminer la macroporosité entre 57000 et 7500 nm, mais dans ce domaine les mesures sont moins précises ; le dégazage et le remplissage des cellules sont très délicats à réaliser.

II.3.2. Présentation des résultats expérimentaux :

La porosimétrie au mercure permet essentiellement d'atteindre les macropores et les mésopores les plus larges ; c'est la raison pour laquelle on exprime généralement les résultats en volume poreux. On obtient également les aires correspondantes qui présentent un intérêt particulier dans les réactions étudiées ici. Le modèle utilisé par l'appareil pour calculer les aires est le modèle de pores cylindriques non interconnectés, bien que dans les cokes les pores soient interconnectés.

Le traitement numérique des résultats permet d'obtenir les courbes cumulatives donnant le volume des pores dont les rayons équivalents sont compris entre la valeur portée en abscisse et 7500 nm ainsi que les courbes différentielles.

III.3.2.1. Etude de la texture poreuse au cours de la gazéification :

La Figure 23 présente les courbes cumulatives du volume poreux en fonction du rayon des pores pour les cokes de MERLEBACH et de POCAHONTAS bruts et gazéifiés.

Nous avons reporté dans le Tableau 14 les volumes poreux attribuables à des pores de rayons compris entre 7500-1000, 1000-100, 100-4,5 et 7500-4,5 nm.

L'aire A_{Hg} correspondant à l'intervalle 7500-4,5 nm est également consignée dans le tableau. Elle a servi de référence pour calculer la vitesse de gazéification par unité de "surface macroporeuse".

L'examen du Tableau 14 et de la Figure 23, dans le domaine exploré par porosimétrie au mercure, montrent que si initialement les coques de MERLEBACH et de POCAHONTAS ont sensiblement le même volume poreux et la même répartition poreuse, leurs évolutions sont différentes dans le sens d'un plus fort accroissement du volume poreux pour le coke de POCAHONTAS.

L'évolution du volume poreux (V_p), surtout pour le POCAHONTAS, est relativement indépendante de la température et dépend essentiellement de l'usure. L'accroissement de V_p est dû majoritairement aux plus gros macropores ($7500 < r < 1000$ nm) ce qui expliquerait que la température joue peu sur V_p , les gros pores ne présentent pas de difficultés d'accessibilité, les pores de tailles intermédiaires ($1000 < r < 100$ nm) interviennent surtout en fin de gazéification ($U \sim 50$ %), tandis que les plus petits pores ($100 < r < 4,5$ nm) évoluent peu, cette faible évolution observée vient du fait que la méthode est peu sensible aux pores de petits rayons : plus les pores sont petits, plus le rapport volume/surface est faible, l'effet de la surface devient prépondérant (Cf mesures par adsorption de gaz).

L'évolution observée de V_p s'explique bien par un élargissement des pores au cours de la gazéification phénomène auquel doit vraisemblablement se superposer celui de fusion de pores par élimination de la paroi de séparation.

Echantillon	consigne °C	U visé %	VP (mm ³ .g ⁻¹) pour les intervalles de pores (nm)				AHg m ² .g ⁻¹	R/A Hg mg.h ⁻¹ .m ⁻²
			7500	1000	100	7500		
			1000	100	4,5	4,5		
MERLEBACH	950	5	75	25	10	110	0,8	100
		10	70	23	2	95	0,2	500
		25	90	30	10	130	1,2	90
		50	105	60	15	185	2,3	40
	900	5	50	15	15	80	0,7	50
		10	60	25	10	95	0,7	60
		25	55	30	10	95	1,1	45
		50	100	40	10	150	1,1	40
	850	5	45	25	5	75	0,5	25
		10	80	30	10	120	1,1	15
		25	75	35	15	125	1,6	10
		50	120	50	20	190	2,3	9
POCAHONTAS	950	5	80	30	15	125	1,4	35
		10	80	30	15	125	0,8	55
		25	120	35	15	170	1,01	55
		50	180	60	10	250	0,8	70
	900	5	85	30	5	120	0,5	45
		10	90	30	10	130	1,1	20
		25	100	35	5	140	0,6	45
		50	175	65	10	250	1,1	30
	850	5	80	30	10	120	0,6	15
		10	80	35	15	130	1,3	7
		25	110	40	5	155	0,7	15
		50	180	65	10	255	0,9	15
M Brut			45	25	10	80	-	-
P Brut			40	25	10	75	0,7	-

TABLEAU 14 : POROSIMETRIE AU MERCURE

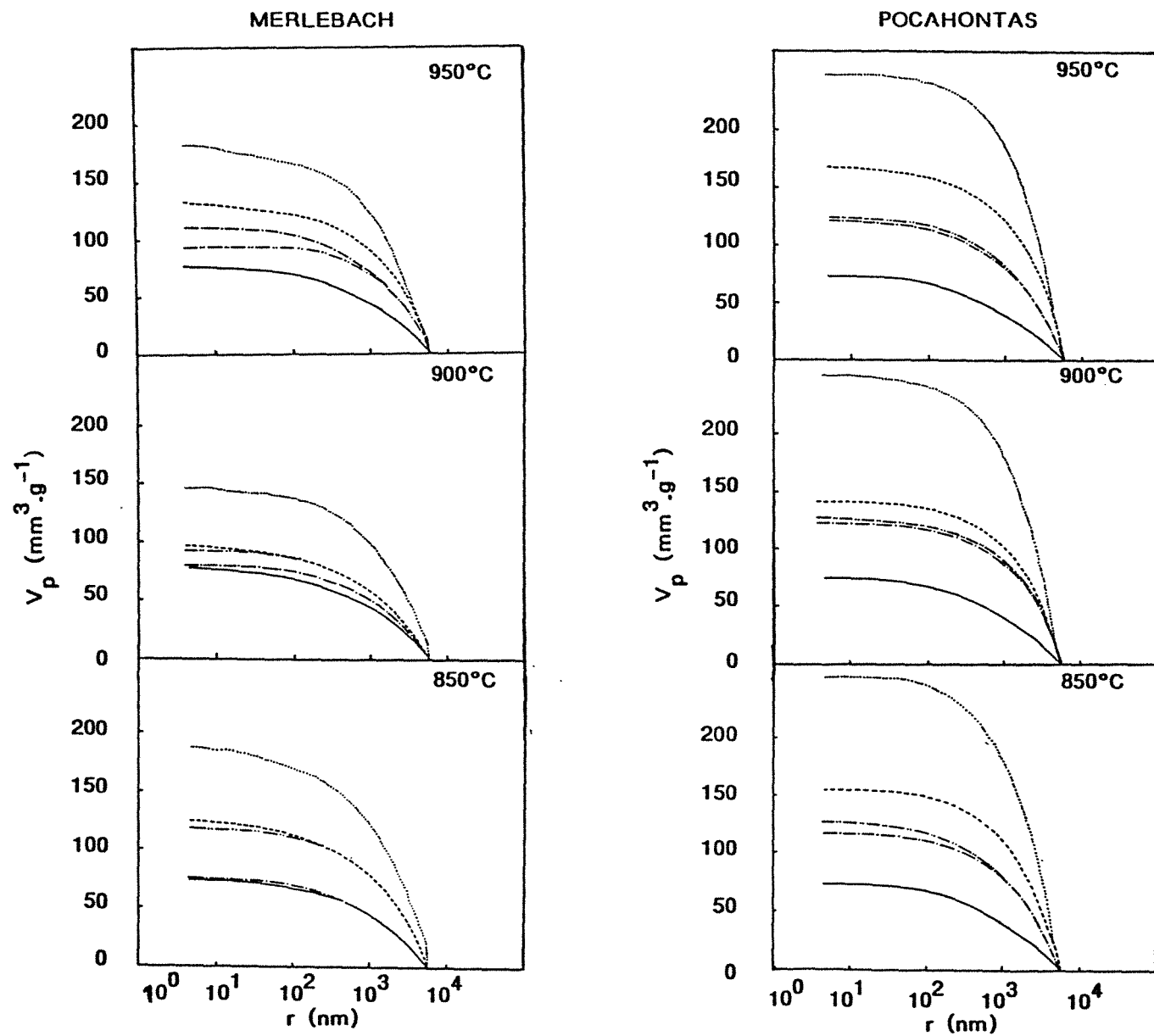


FIGURE 23 : POROSIMETRIE AU MERCURE - COURBES CUMULATIVES $V_p = f(r)$

(Usure : 0 % — ; 5 % : - . - ; 10 % : - .. - ; 25 % : ---- ; 50 % :

Les valeurs de R/A_{Hg} sont beaucoup plus grandes (10 à 100 fois) que celles de R/A_{BET} ; moins étendue que l'aire A_{BET} , l'aire A_{Hg} est plus accessible. Cependant, les valeurs de R/A_{Hg} sont toujours nettement supérieures à celles que l'on calcule pour la carboxygazéification d'une surface de carbone parfaitement accessible au CO_2 , à l'aide de la relation 3 ($0,2 - 1,1 - 5,1 \text{ mg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $850-900-950^\circ\text{C}$). On est donc conduit à considérer que la gazéification de nos échantillons ne se limite pas aux macropores mais qu'une partie de la microporosité participe à la réaction.

Il faut signaler également que le rapport R/A_{Hg} est nettement plus important pour le coke de MERLEBACH surtout à haute température et en début de gazéification. A basse température, et à forte usure les valeurs de ces rapports se rapprochent voire s'inversent : l'accessibilité à une importance moindre ou tout au moins vu l'élargissement des pores la diffusion des réactifs est plus aisée.

Si l'on considère que la gazéification est localisée au niveau de la macroporosité, on peut admettre que les différences observées sont dues à la microporosité qui débouche sur la paroi des macropores et en augmente l'efficacité.

III.3.2.2. Etude de la texture poreuse de l'ensemble des échantillons :

La Figure 24 présente les courbes cumulatives du volume poreux en fonction du rayon des pores pour les cinq coques bruts et gazéifiés à 900°C jusqu'à une usure de 25 %. Ces courbes sont similaires à celles présentées précédemment. L'effet principal de la gazéification est d'augmenter le volume poreux.

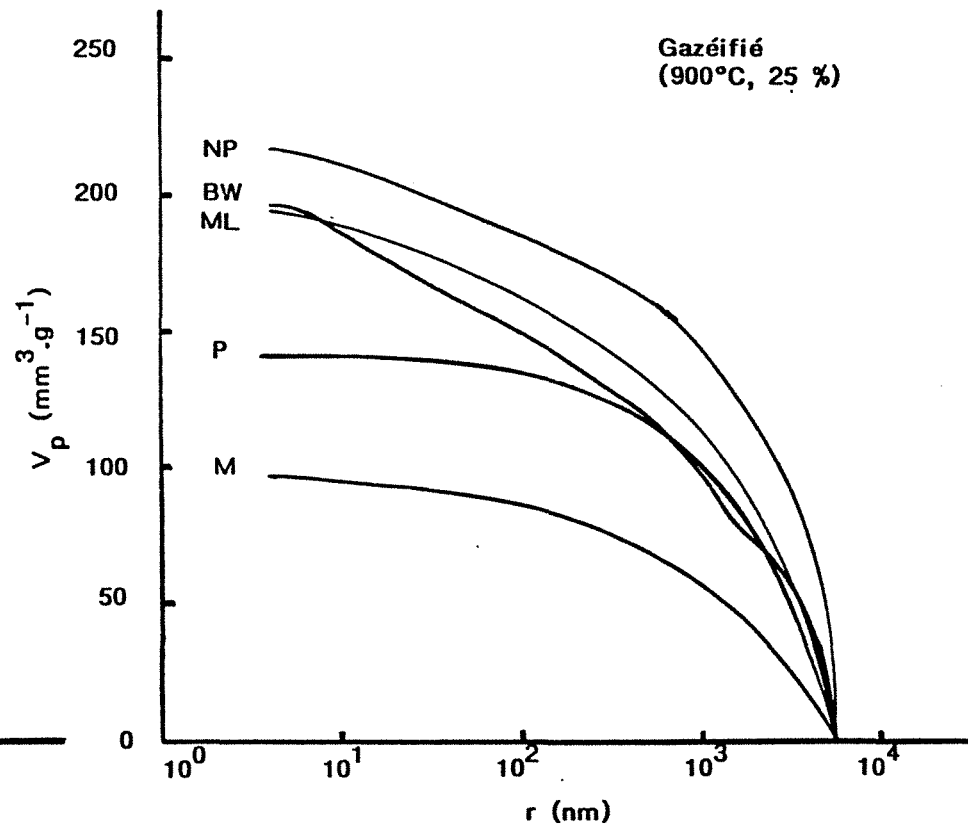
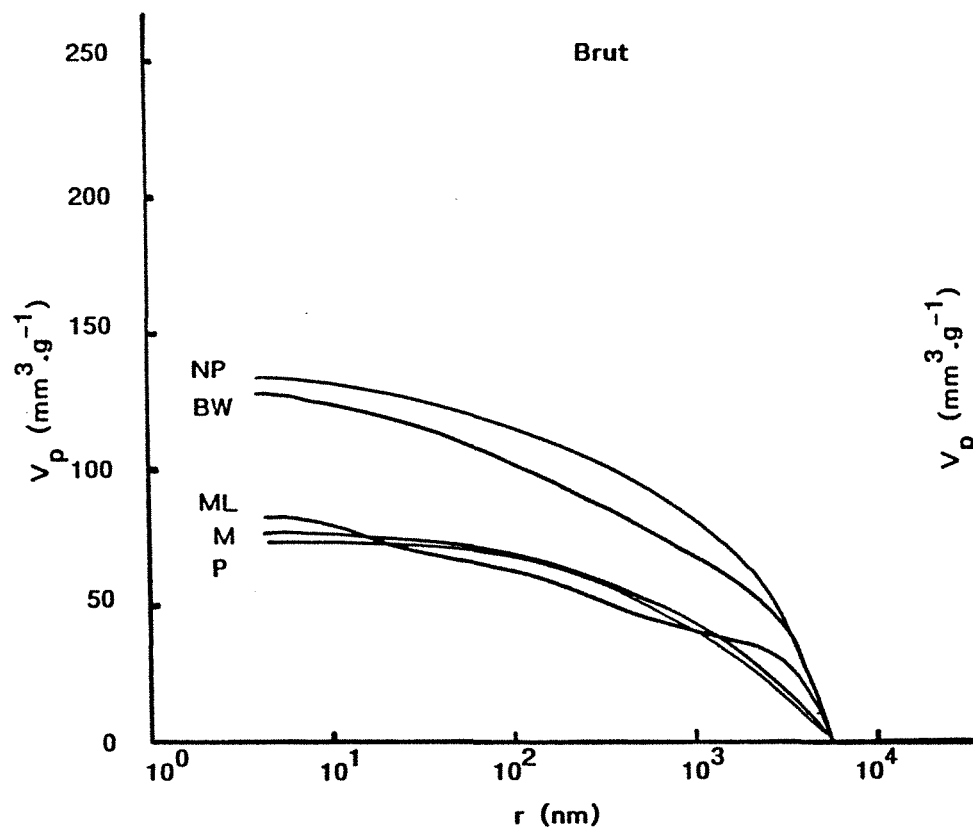


FIGURE 24 : POROSIMETRIE AU MERCURE

Le Tableau 15 donne les valeurs du volume poreux total pour les pores de rayons compris entre 7500 et 4,5 nm, nous y avons également rappelé les valeurs de la réactivité moyenne à 900° C et 25 % d'usure. A partir de ces données nous avons tracé les courbes $V_p = f(R)$ (Figure 25). Ces courbes passent par un minimum et ne peuvent conduire à une relation directe entre les valeurs du volume poreux et de la réactivité. Ceci semblerait indiquer que le volume poreux a deux influences différentes : pour les cokes réactifs, dont la microporosité est importante, le volume poreux ouvre les voies d'accès, par contre pour les cokes moins réactifs, qui ont peu de microporosité, le volume poreux ne fait que diminuer la microporosité.

* * *

L'examen des résultats de porosimétrie au mercure nous conduit à penser que si la "macroporosité" ($r > 50$ nm) est nécessaire à la diffusion du réactif à l'intérieur des grains, elle ne permet de mettre en évidence une relation directe entre le volume poreux et la réactivité. Par contre, la connaissance du volume poreux permet, a priori, de donner des indications sur la tenue mécanique des échantillons ce qui sort du cadre de cette étude.

V_p (mm ³ .g ⁻¹) 4,5 - 7500 nm	Brut	900°C/25 %	\bar{R} (%h-1)
Black Water	120	195	4,0
Merlebach	80	95	3,5
Pocahontas	75	140	1,9
Mac Lure	95	190	1,5
Norwich Park	130	225	1,2

TABLEAU 15 : VOLUME POREUX V_p EN FONCTION DE \bar{R}
(900°C - 25 % d'usure)



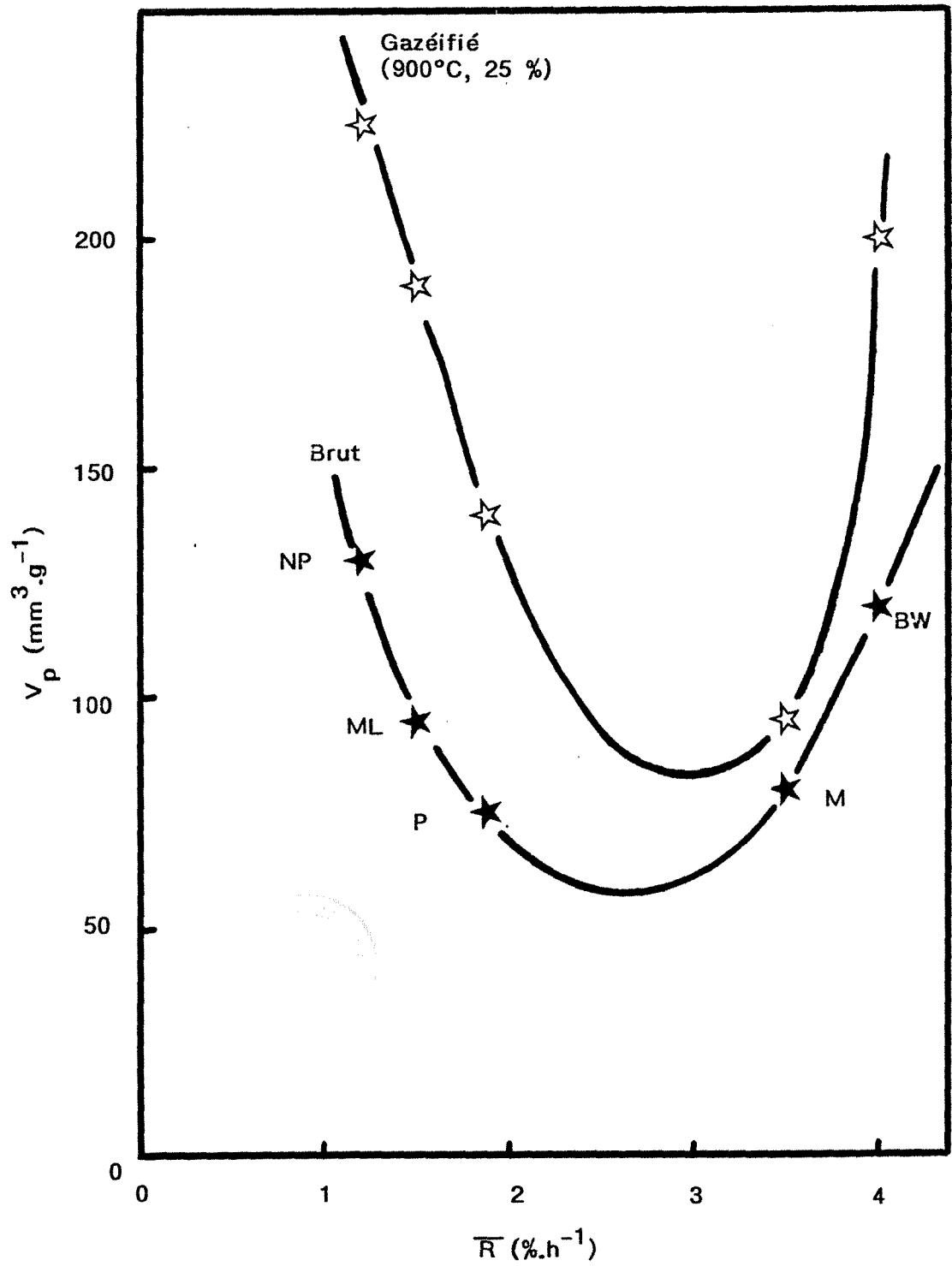


FIGURE 25 : VOLUME POREUX EN FONCTION DE \bar{R} A 900°C - 25 % D'USURE

III.4. Pycnométrie :

La mesure de la masse volumique d'un solide compact se fait sans difficulté en utilisant un fluide pycnométrique dans lequel le solide est insoluble. Pour un solide poreux, le problème est plus complexe, car la masse volumique ainsi mesurée va dépendre de la pénétration du fluide pycnométrique dans la porosité. Selon les dimensions des molécules des fluides utilisés, on déterminera donc une masse volumique du solide qui se rapprochera d'autant plus de sa masse volumique "vraie" (masse volumique de la phase solide) que les molécules seront plus petites. Toutefois, l'existence même d'une porosité plus ou moins accessible au fluide ne permet pas d'obtenir la masse volumique .

III.4.1. Pycnométrie à l'hélium :

III.4.1.1. Principe et appareillage :

Pour approcher le plus possible la masse volumique "vraie" d'un solide, poreux ou non, on utilise généralement comme fluide pycnométrique : l'hélium. Deux raisons à ce choix : les molécules de ce gaz monoatomique sont très petites, leur diamètre est de l'ordre de 0,2 nm ; elles peuvent donc, dans des conditions données, pénétrer dans des pores très fins qui ne sont pas accessibles à d'autres molécules ; par ailleurs, la température et la pression critique de ce gaz $T_c = 5,3 \text{ K}$ et $P_c = 2,29 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ étant les plus faibles, on peut penser éviter ainsi les phénomènes d'adsorption.

Afin d'effectuer les mesures de masse volumique à l'hélium nous avons utilisé un appareil mis au point au Laboratoire [56] ; l'appareil utilisé et son mode opératoire sont décrits en ANNEXE 2. L'avantage de cet appareil est que l'on peut suivre l'évolution de la masse volumique en fonction du temps.

III.4.1.2. Présentation des résultats :

a) En fonction de l'usure :

La diffusion à l'intérieur des pores les plus fins peut être un phénomène plus ou moins lent. En effet, nous avons constaté que l'équilibre n'est atteint qu'après un certain temps. Aussi, avons-nous généralement effectué des lectures aux temps 1/2, 1, 2, 4 heures... jusqu'à parfois 24 heures. Nous considérons que l'équilibre est atteint quand les lectures aux temps t et $2t$ sont identiques à la précision près. En effet, ROQUES, WEBER et BASTICK [58] ont montré que la masse volumique à l'hélium d'un échantillon poreux pouvait dépendre de la température de détermination et que le temps pour obtenir l'équilibre pouvait être très long (plusieurs heures). Il convient donc d'être extrêmement prudent dans l'utilisation des masses volumiques ainsi déterminées.

Sur les échantillons bruts, l'équilibre est assez long à s'établir : 4 heures pour le MERLEBACH et 1 h 30 pour le POCAHONTAS. Sur les échantillons gazéifiés, l'équilibre est encore plus long (4 à 5 heures) et la différence entre le MERLEBACH et le POCAHONTAS s'amenuise considérablement.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est révélateur de l'existence d'une microporosité très fine dans les échantillons étudiés. Ces résultats confirment, comme nous l'avons constaté précédemment que la microporosité du MERLEBACH est plus développée et plus fine que celle du POCAHONTAS.

Les résultats de nos mesures (valeurs à l'équilibre) sont présentés dans le Tableau 16 et montrent que pour les coques bruts, la masse volumique "vraie" du POCAHONTAS ($2,18 \text{ g.cm}^{-3}$) est légèrement supérieure à celle du MERLEBACH ($2,09 \text{ g.cm}^{-3}$).

θ °C	U %	ρ cm ³ .g-1	
		MERLEBACH	POCAHONTAS
950	5	2,01	2,00
	10	2,12	2,10
	25	2,29	2,31
	50	2,34	2,03
900	5	2,20	2,10
	10	2,10	2,04
	25	2,40	2,13
	50	2,23	2,02
850	5	2,19	2,12
	10	2,17	2,15
	25	2,67	2,31
	50	2,56	2,39
BRUT		2,09	2,18

TABLEAU 16 : MASSES VOLUMIQUES DANS L'HELIUM
VALEURS A L'EQUILIBRE

Compte tenu de l'erreur expérimentale ($0,04 \text{ g.cm}^{-3}$), cette différence est significative. Elle peut s'expliquer par la différence de rang des charbons initiaux. Le POCAHONTAS (19,0 % de M.V. sur pur) est de rang plus élevé que le MERLEBACH (38,8 % de M.V. sur pur). La structure du coke de POCAHONTAS doit donc être mieux organisée, plus compacte que celle du coke de MERLEBACH. Effectivement, après gazéification la microporosité du MERLEBACH est plus développée, plus fine ainsi que nous l'avons montré précédemment.

. Evolution attendue au cours de la gazéification :

La masse volumique "vraie" ρ du coke peut évoluer au cours de la gazéification et différemment selon le coke et les conditions opératoires. En effet, la valeur de ρ dépend de la façon dont l'hélium pénètre dans des pores qui lui étaient précédemment inaccessibles et qui lui ont été ouverts par la gazéification. La porosité antérieurement fermée à l'hélium à 30°C , n'étant plus comptée comme de la matière, il en résulte une augmentation de ρ .

La valeur de ρ dépend de la texture poreuse résultant de la gazéification, en particulier de la pénétration du réactif CO_2 dans l'échantillon donc du régime réactionnel. Toutes choses égales par ailleurs, la pénétration d'un réactif dans un corps diminue quand la température de gazéification augmente jusqu'à atteindre le domaine du régime diffusionnel externe.

Par ailleurs, la proportion des impuretés minérales croît au cours de la gazéification. Leur masse volumique est généralement supérieure à celle de la matière organique, d'où une augmentation possible de ρ .

On peut donc a priori attendre des courbes $\rho = f(U)$ analogues à celles de la Figure 26.

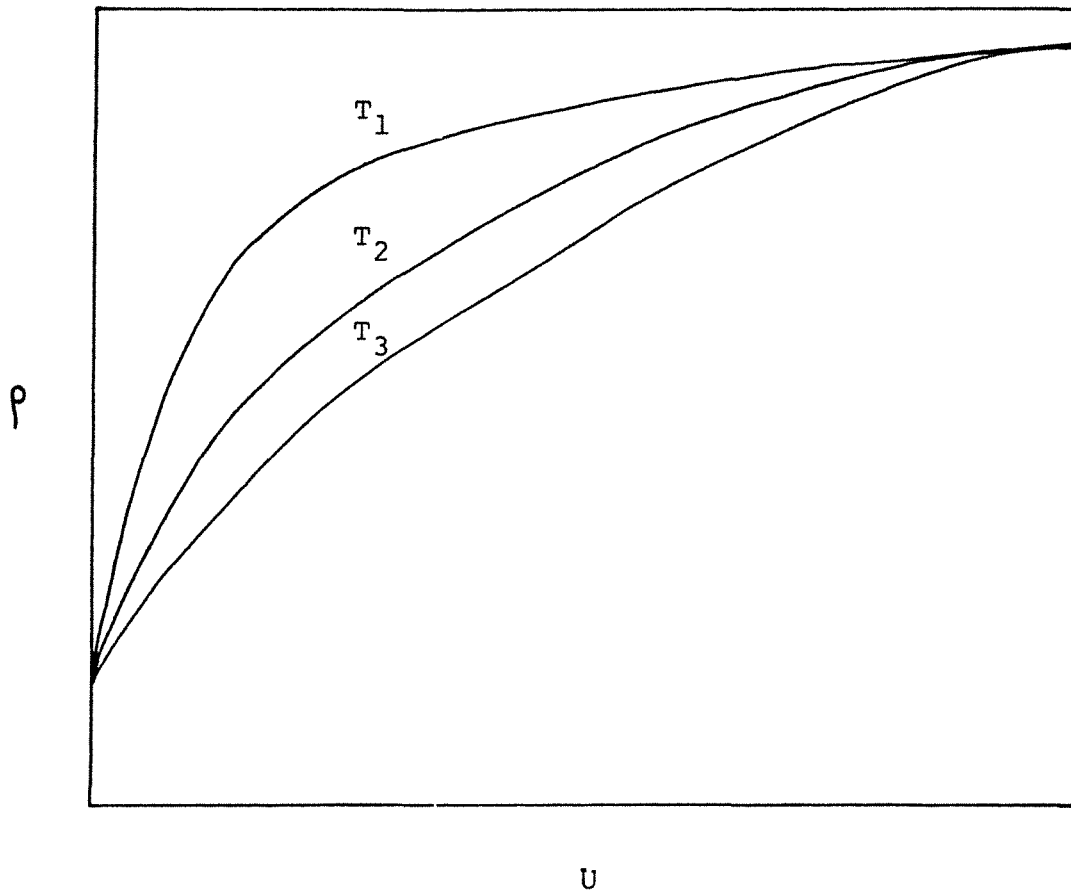


FIGURE 26 : COURBES A PRIORI $P = f(U)$
POUR $T_1 < T_2 < T_3$

La pente en début de gazéification dépend de la profondeur de pénétration du réactif c'est-à-dire de la quantité de pores initialement non accessibles qui sont ouverts ; donc plus la température de gazéification est basse, plus la pente est élevée.

. Evolution observée :

La Figure 27 présente pour le MERLEBACH et pour le POCAHONTAS, l'évolution de la masse volumique dans l'hélium déterminée à l'équilibre. L'allure des courbes obtenues est à première vue assez déconcertante. Pour le POCAHONTAS aux trois températures de gazéification et pour le MERLEBACH à 950°C, la masse volumique commence par diminuer puis croît pour atteindre un maximum. Pour le MERLEBACH à 850 et 900°C, la masse volumique commence par augmenter, diminue légèrement puis croît rapidement jusqu'à un maximum et enfin diminue de nouveau.

Principalement pour le MERLEBACH à 850 et 900°C, la valeur du maximum observé est anormalement élevée, nettement supérieure à celle du graphite ($2,27 \text{ g.cm}^{-3}$). De plus, ce maximum de masse volumique correspond à une usure de 25 %, pour laquelle l'aire B.E.T. développée est la plus élevée ($105 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à 850 °C et $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à 900 °C). Aussi, pouvons-nous penser que ces valeurs si importantes sont corrélées au développement de la microporosité car si elles étaient dues à la présence des impuretés minérales, la valeur de la masse volumique à 50 % d'usure devrait être encore plus élevée que celle à 25 % et c'est le contraire que nous observons.

. Interprétation :

Nous avons vu que les deux coques bruts présentent une ultramicroporosité importante difficilement accessible à l'azote à 77 K et même au CO_2 à 195 K, celle-ci donne progressivement naissance à une microporosité plus accessible. Aussi, pouvons-nous expliquer les variations observées de ρ par un phénomène lié à la présence de cette ultramicroporosité.

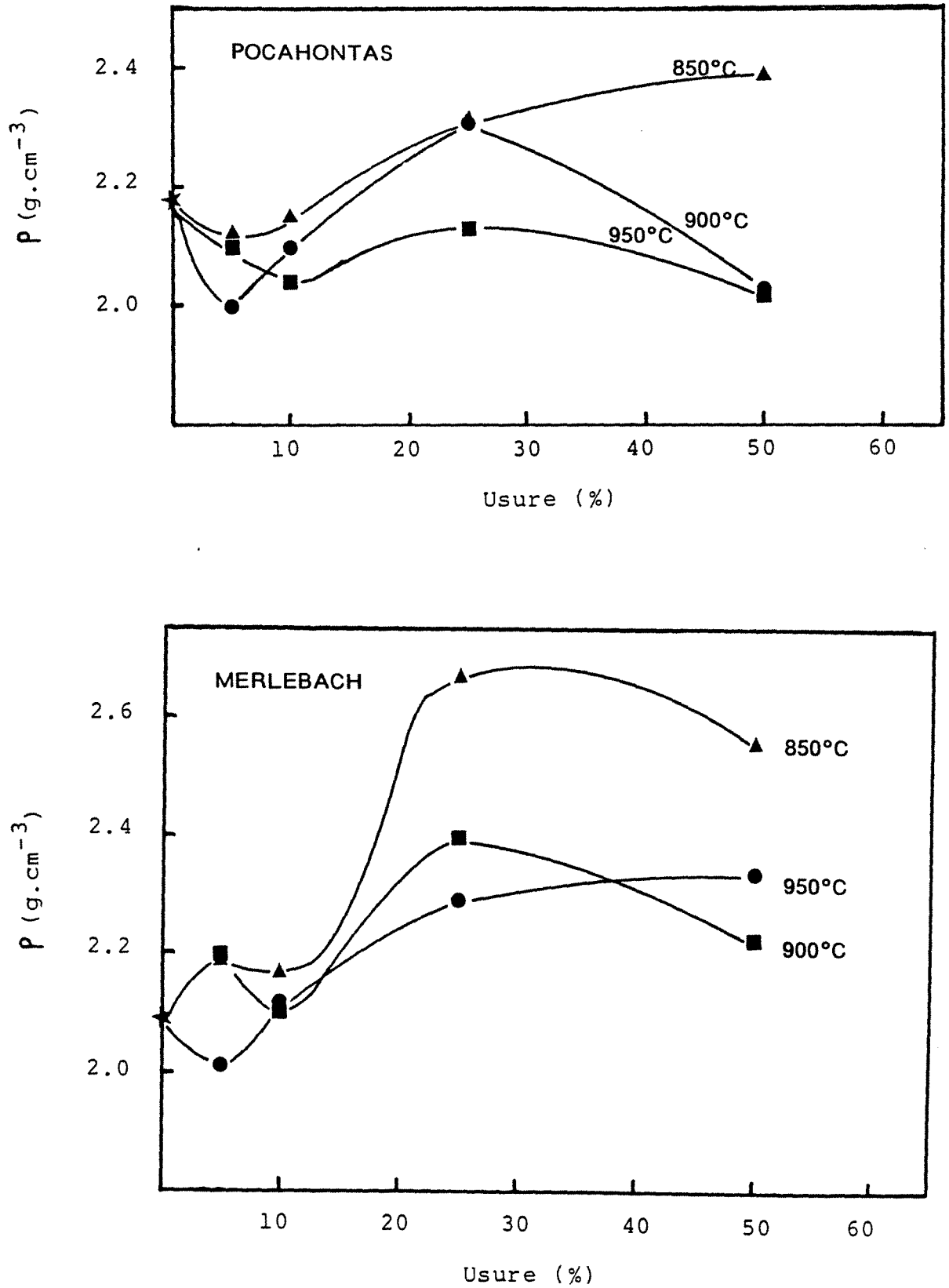


FIGURE 27 : MASSE VOLUMIQUE DANS L'HELIUM EN FONCTION DE L'USURE

L'ultramicroporosité des coques bruts est caractérisé par des dimensions très faibles. Dans ces pores très fins, les champs d'attraction développés par les parois peuvent se superposer. Ainsi, les molécules d'hélium qui pénètrent dans des pores si fins sont soumises à des champs nettement plus importants que dans le cas d'une surface libre. Ceci conduirait à un phénomène d'accumulation d'hélium ou sorption dans des pores si étroits. L'hélium présent à l'intérieur de ces pores serait dans un état plus dense que normalement. Ainsi la valeur de la masse volumique mesurée serait surestimée [16, p 104].

D'ailleurs dès 1943, SMITH et HOWARD [59] avaient émis une hypothèse selon laquelle l'hélium se trouverait à l'intérieur des pores dans un état plus condensé que l'état gazeux sans toutefois que l'on puisse parler d'état liquide puisque l'on est à une température très supérieure à celle du point critique.

Aux augmentations des masses volumiques dues à l'ouverture de la porosité "fermée" et à la concentration des impuretés minérales, au cours de la gazéification, s'ajoutent, quand les coques sont très ultramicroporeux, les effets de la sorption de l'hélium. Ceux-ci peuvent être particulièrement marqués au début de la gazéification et selon les cas les évolutions des masses volumiques au cours de la gazéification peuvent être inversées : augmentation puis diminution ou bien diminution puis augmentation.

Les faits observés résultent de deux phénomènes qui se combinent au cours de la gazéification et dont les effets sont contraires :

1. Ouverture d'une ultramicroporosité précédemment inaccessible à l'hélium, ce qui accroît la valeur de la masse volumique mesurée.
2. Elargissement des ultramicropores ce qui diminue la sorption d'hélium donc la masse volumique observée.

. Masses volumiques déterminées après 30 minutes :

S'il existe un phénomène de sorption d'hélium, nous avons tout lieu de penser qu'il est relativement lent. Son rôle devrait être faible lorsque les lectures sont faites sans tenir compte de la dérive. Les masses volumiques "vraies" ainsi déterminées devraient donc se rapprocher de la "normale". Par ailleurs, on peut supposer que dans ces conditions, une certaine fraction de la porosité fine, ne donnant pas lieu au phénomène de sorption, n'est pas encore atteinte par l'hélium.

Nous avons porté dans le Tableau 17, les résultats des mesures de masses volumiques au temps 30 mn et à l'équilibre pour le MERLEBACH gazéifié à 850 et 900°C et pour le POCAHONTAS à 900°C (Figure 28).

Les valeurs déduites des lectures effectuées après 30 mn sont beaucoup plus proches de celles auxquelles on pourrait s'attendre. De plus, c'est pour le MERLEBACH qui est le plus ultramicroporeux que nous avons la plus grande différence entre la valeur à 30 mn et la valeur à l'équilibre et cette différence s'accroît quand la vitesse de gazéification diminue quand on opère à plus basse température.

b) Ensemble des échantillons :

Le Tableau 18 donne les valeurs à l'équilibre de la masse volumique à l'hélium pour l'ensemble des échantillons bruts et gazéifiés à 900°C et 25 % d'usure.

Nous constatons que déjà sur les échantillons bruts le phénomène de sorption peut être important surtout dans le cas des coques de MAC LURE et de NORWICH PARK qui sont les moins réactifs. Ceci pourrait indiquer une microporosité nettement plus accessible que pour les autres coques mais qui se révélerait peu active lors de la gazéification.

ρ à l'équilibre (g.cm-3)	Brut	900°C/25 %
Black Water	2,14	5,90
Merlebach	2,09	2,40
Pocahontas	2,18	2,13
Mac Lure	2,94	3,04
Norwich Park	3,39	2,48

TABLEAU 18 : MASSES VOLUMIQUES ρ DANS L'HELIUM
A L'EQUILIBRE

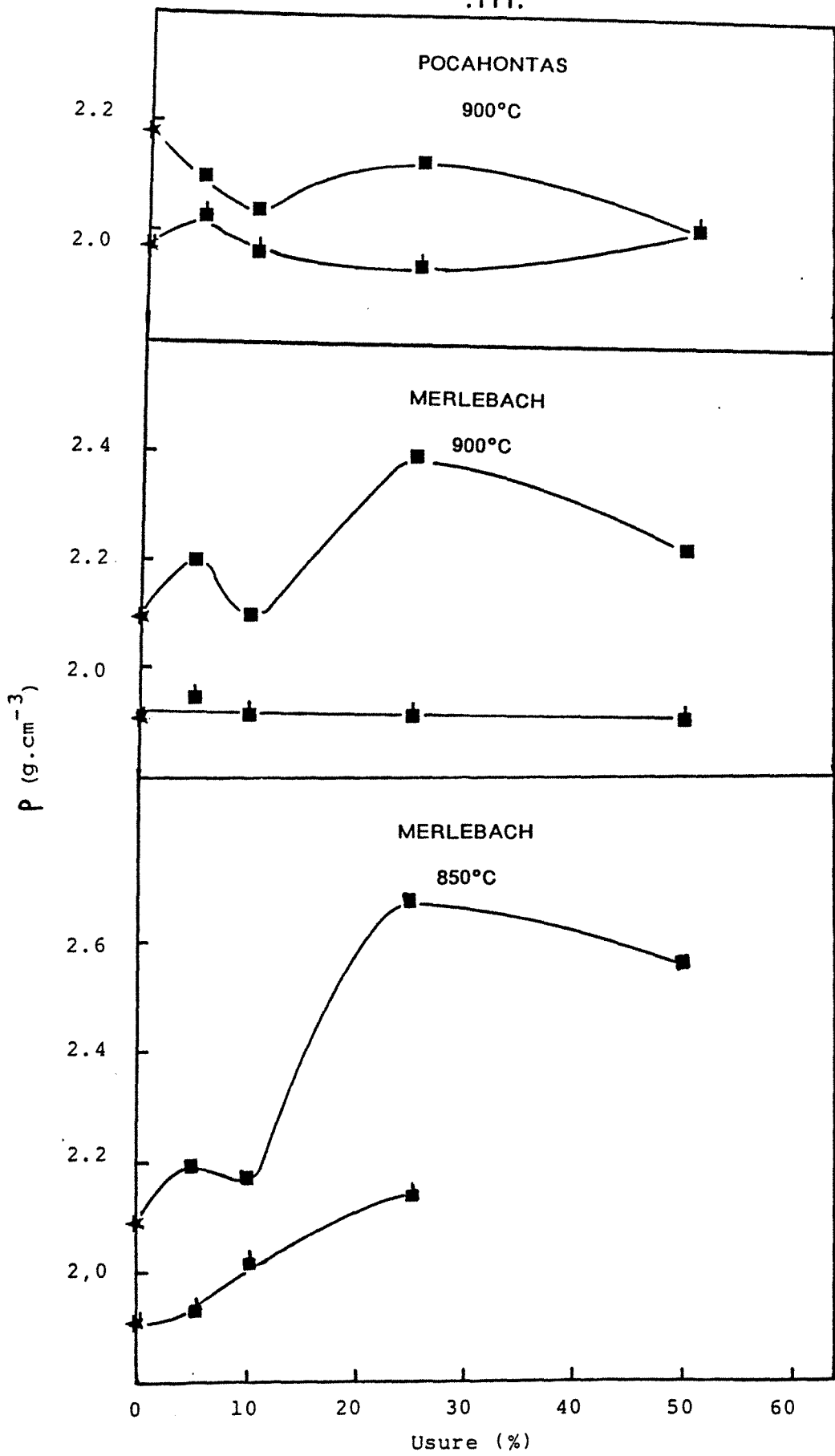


FIGURE 28 : MASSES VOLUMIQUES DANS L'HELIUM ρ A L'EQUILIBRE (■) ET AU TEMPS $t = 30$ mn (●)

Echantillon	θ °C	U %	ρ à 30 mn g.cm-3	ρ à l'équilibre g.cm-3
MERLEBACH	900	5	1,95	2,20
		10	1,92	2,10
		25	1,92	2,40
		50	1,92	2,23
	850	5	1,93	2,19
		10	2,01	2,19
		25	2,14	2,67
		50	-	2,56
POCAHONTAS	900	5	2,03	2,10
		10	1,96	2,04
		25	1,94	2,13
		50	2,02	2,02
MERLEBACH BRUT			1,91	2,09
POCAHONTAS BRUT			1,97	2,18

TABLEAU 17 : MASSES VOLUMIQUES ρ DANS L'HELIUM
A L'EQUILIBRE ET AU TEMPS $t = 30$ mn

Les échantillons très réactifs ont une ultramicroporosité si fine que l'hélium ne pénètre pas sur les bruts. Lors de la gazéification, la microporosité devient plus accessible et donc la sorption d'hélium augmente.

Les échantillons moins réactifs ont une microporosité plus accessible ce qui fait que la sorption sur le coke brut est déjà très forte.

Le coke de BLACK WATER gazéifié donne lieu à une sorption particulièrement importante. Ceci est en relation directe avec une microporosité très fine et très développée (aire spécifique très grande) qui conduit à une réactivité très élevée.

* * *

Si les mesures de pycnométrie dans l'hélium ne nous ont pas conduit aux masses volumiques exactes de la matière carbonée, elles nous ont fourni de précieux renseignements sur la texture des échantillons. Tous les cokes étudiés possèdent une porosité très fine donnant lieu à une sorption d'hélium.

III.4.2. Pycnométrie au mercure :

III.4.2.1. Généralités :

La masse volumique apparente ou de "contour" est généralement déterminée par pycnométrie dans le mercure. La masse volumique de ce fluide est très bien connue en fonction de la température et est très élevée ($13,5227 \text{ g.cm}^{-3}$ à

30 °C) ce qui est favorable à la précision des mesures. Par ailleurs, le mercure ne mouille pas la surface d'un coke, et sous la pression atmosphérique, il ne pénètre pas dans les pores dont les ouvertures ont des dimensions inférieures à un rayon équivalent de 7,5 μm . La masse volumique d'un corps poreux ainsi déterminée sera donc celle de l'ensemble de la matière et de la porosité limité par des ouvertures de rayon équivalent inférieur à 7,5 μm .

III.4.2.2. Partie expérimentale.

Afin de déterminer la masse volumique de nos échantillons dans le mercure, nous avons utilisé les mêmes cellules que pour la porosimétrie au mercure. Cela permet, après remplissage des cellules, sous la pression atmosphérique, d'effectuer directement une porosimétrie sous pression. Ceci est particulièrement intéressant compte tenu de la faible quantité d'échantillon dont nous disposons.

A température constante, les cellules sont remplies de mercure bidistillé jusqu'à un index, puis pesées. Connaissant la masse volumique du mercure et la masse de la cellule vide on en déduit son volume.

Les cellules étant étalonnées, à l'aide de plusieurs déterminations successives, on y place un échantillon que l'on dégaze sous un vide de pompe à palette pendant trois heures environ puis on remplit la cellule de mercure. Ensuite, la cellule est remise à la pression atmosphérique, le niveau de mercure est complété jusqu'à l'index et la cellule est pesée. Par différence des volumes de mercure entre la cellule vide (V_1) et pleine (V_2), on obtient le volume de l'échantillon : $V = V_1 - V_2$ et la masse volumique de "contour" : $\rho' = m/V$.

La principale source d'erreur provient de la façon dont on repère à l'aide du viseur le niveau de mercure dans la cellule qui contient ou non l'échantillon. Un calcul d'erreur ainsi que la confrontation de différentes déterminations sur le même coke montrent que la masse volumique de "contour" ρ' est mesurée à $0,08 \text{ g.cm}^{-3}$ près. C'est un fait dont il faudra tenir compte dans les discussions.

a) En fonction de l'usure :

Les résultats des mesures des masses volumiques "de contour" dans le mercure ρ' sont présentés dans le Tableau 19.

. Masses volumiques de "contour" des cokes avant gazéification :

La masse volumique de "contour" ρ' du coke brut de POCAHONTAS est plus élevée que celle du MERLEBACH 1,83 au lieu de $1,60 \text{ g.cm}^{-3}$, le rapport est de 1,14. Les masses volumiques "vraies" déterminées dans l'hélium soit après dérive, soit après 30 nm ρ_{30} présentent une différence de même sens. Les rapports sont alors respectivement $2,18/2,09 = 1,04$ et $1,97/1,91 = 1,03$ voisins l'un de l'autre et un peu plus faible que la valeur calculée ci-dessus. La première constatation semble indiquer que le fait de réduire le temps de la mesure modifie de façon analogue la sorption de l'hélium dans les deux échantillons bruts. La seconde pourrait faire penser que la porosité du MERLEBACH est supérieure à celle du POCAHONTAS ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus précédemment en particulier par porosimétrie ; l'explication la plus probable est que la sorption de l'hélium sur le MERLEBACH est suffisante pour que la valeur de ρ_{30} soit déjà trop forte.

. Evolution au cours de la gazéification :

Avec le coke de MERLEBACH, on observe globalement une faible diminution de la masse volumique de "contour" ρ' au cours des différentes gazéifications effectuées (Figure 29).

θ °C	U %	ρ' cm ³ .g ⁻¹	
		MERLEBACH	POCAHONTAS
950	5	1,62	1,70
	10	1,65	1,63
	25	1,47	1,61
	50	1,40	1,36
900	5	1,56	1,78
	10	1,60	1,63
	25	1,62	1,54
	50	1,55	1,35
850	5	1,58	1,69
	10	1,52	1,64
	25	1,50	1,54
	50	1,42	1,39
BRUT		1,60	1,83

TABLEAU 19 : MASSES VOLUMIQUES DANS LE MERCURE, ρ'

A 850 °C, la décroissance de ρ' est régulière ce qui correspondrait à une certaine usure à l'intérieur du contour des grains.

A 900 °C, aux erreurs près on peut estimer que ρ' reste sensiblement constant.

A 950 °C, après une très légère augmentation qui pourrait s'interpréter par le gommage des infractuosités de surface correspondant à une rugosité dans laquelle le mercure ne pénètre pas, on a une diminution de ρ' analogue à celle que l'on observe lors de la gazéification à 850 °C.

Dans le cas du POCAHONTAS (Figure 29) le phénomène de décroissance de la masse volumique en fonction de l'usure est nettement plus visible. Il apparaît clairement que cette décroissance est pratiquement indépendante de la température de gazéification. Ces constatations peuvent s'expliquer par le fait que le POCAHONTAS est peu réactif. Dans le domaine de température exploré (850-950 °C), le CO₂ peut pénétrer notablement à l'intérieur des grains.

b) Ensemble des échantillons :

Les mesures de masses volumiques déterminées par pycnométrie au mercure sur les échantillons bruts et gazéifiés (900°C, 25 % d'usure) sont portées sur le Tableau 20.

Mis à part le MERLEBACH, comme nous l'avons souligné précédemment, la valeur de ρ' décroît avec l'usure ce qui correspond à une gazéification interne. Si l'on porte ρ' en fonction de \bar{R} , on obtient des courbes (Figure 30) de même allure que celles de la Figure 25 mais inversées ce qui paraît tout à fait logique. La diminution de masse volumique est due à l'augmentation du volume poreux.

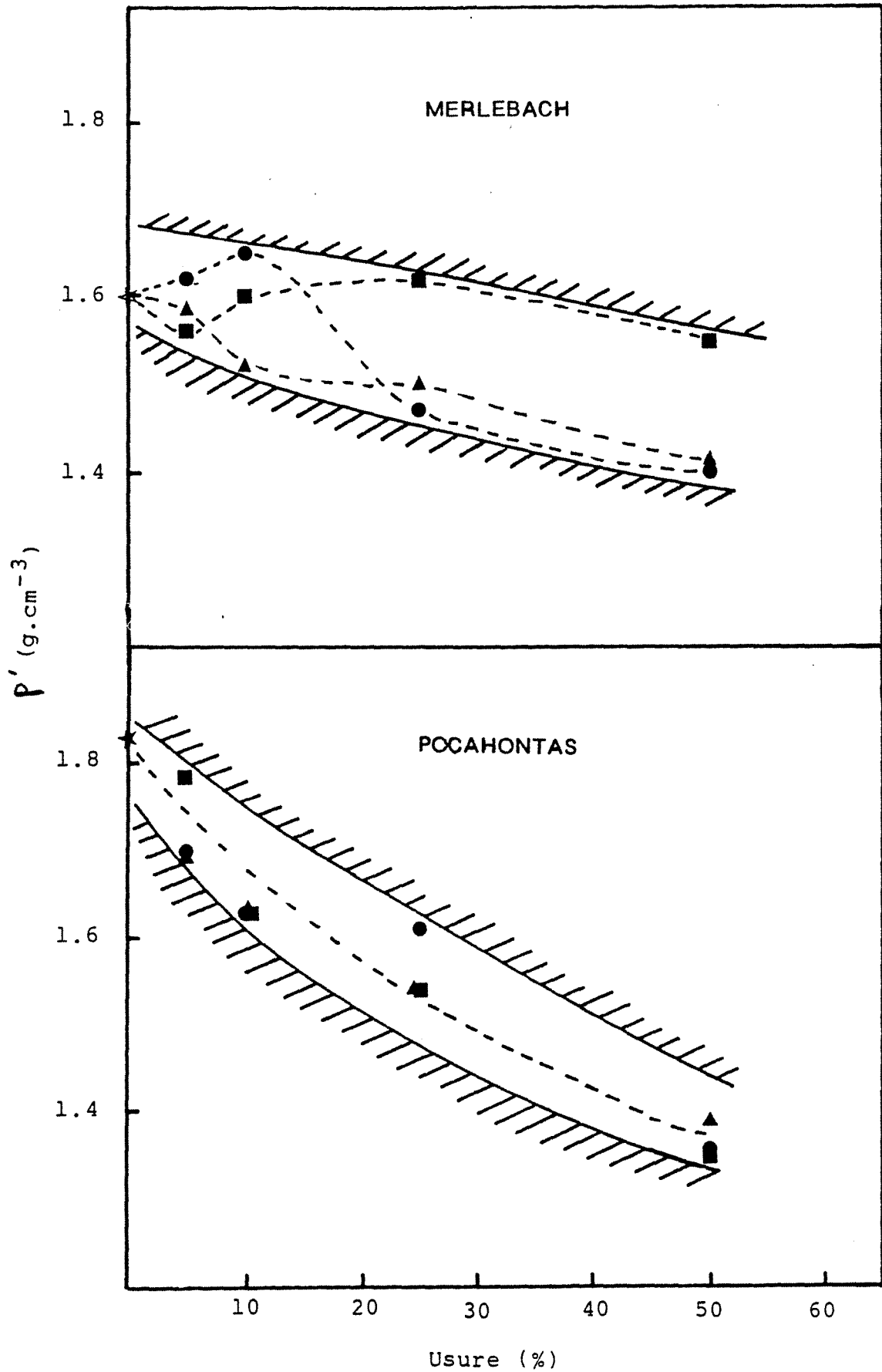


FIGURE 29 : MASSES VOLUMIQUES DANS LE MERCURE, P' POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE GAZEIFICATION : \blacktriangle 850, \blacksquare 900, \bullet 950°C

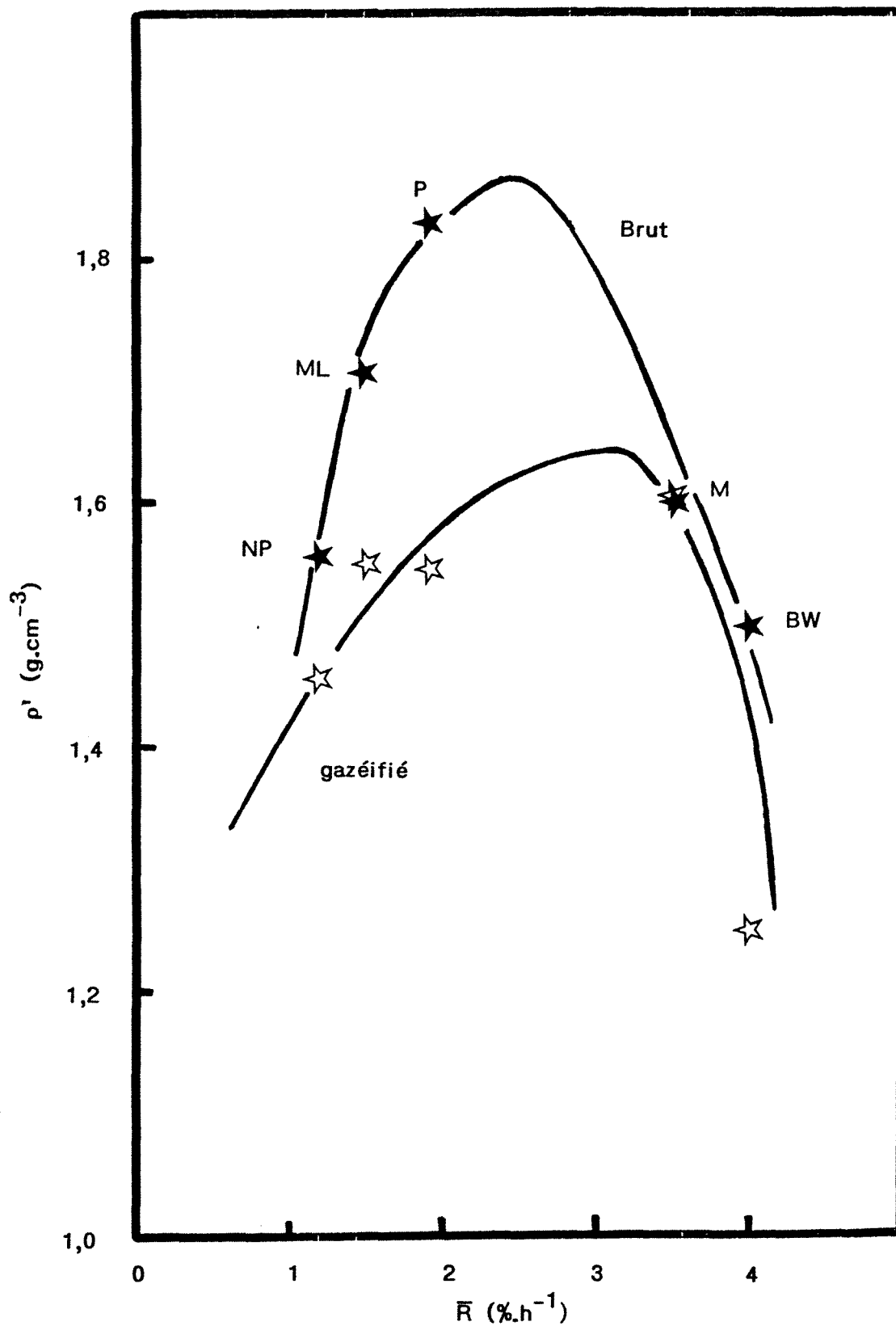


FIGURE 30 : MASSES VOLUMIQUES DANS LE MERCURE, ρ' , EN FONCTION DE \bar{R} .

	Brut ρ' g.cm-3	900°C/25%	\bar{R}
		900°C/25%	900°C/25%
Black Water	1,50	1,25	4,0
Merlebach	1,60	1,62	3,5
Pocahontas	1,83	1,54	1,9
Mac Lure	1,71	1,55	1,5
Norwich Park	1,56	1,46	1,2

TABLEAU 20 : MASSES VOLUMIQUES DANS LE MERCURE

La diminution plus ou moins grande pour les différents échantillons s'explique par une gazéification interne. Cette diminution est nettement plus faible pour le MERLEBACH et peut s'expliquer par le pilonnage; les pores rendus accessibles sont petits.

* * *

Les déterminations de la masse volumique de "contour" et son évolution au cours de la gazéification ne permettent pas de trouver une relation avec la réactivité ; masse volumique de contour et volume poreux sont étroitement liés, nous n'avons pu mettre en évidence une relation mais par contre, nous avons pu donner une interprétation.

Le cas du coke de MERLEBACH est un peu particulier. Il n'y a quasiment pas de variation de masses volumiques de "contour" entre le coke brut et le coke gazéifié à 900 °C jusqu'à une usure de 25 %. Cela peut vraisemblablement être simplement dû aux conditions de pyrolyse, la densité de chargement est proche de 900 kg m⁻³ alors que pour les autres cokes elle est voisine de 700 kg m⁻³.

Ceci a une influence certaine sur la macroporosité.

Ainsi, nous pouvons confirmer que la réactivité n'est pas directement reliée à la macroporosité.

III.5. Porosité - Gazéification :

La valeur de la masse volumique de "contour" ρ' permet de calculer la porosité d'un échantillon si l'on connaît la masse volumique vraie ρ . Par ailleurs à partir de la variation des masses volumiques de "contour" au cours de la gazéification, il est possible d'obtenir des renseignements sur la localisation de l'attaque.

III.5.1. Image de la porosité :

La porosité ε d'un solide est définie comme le rapport du volume des vides au volume du grain, ce qui conduit à la relation :

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right) \rho' = 1 - \frac{\rho'}{\rho} \quad (26)$$

Les valeurs $\varepsilon(\rho)$ ainsi calculées à partir des masses volumiques "vraies" déterminées après dérive sont portées dans le Tableau 21 pour les cokes de MERLEBACH et de POCAHONTAS.

Il est également possible de calculer ε à partir du volume $V_p(7500 - 4,5)$ déterminé par porosimétrie au mercure : $\varepsilon(V_p) = V_p \cdot \rho'$

En effet, ainsi que nous l'avons signalé précédemment, la valeur des volumes microporeux est relativement négligeable devant celle des volumes macroporeux.

Pour faciliter la comparaison des valeurs $\varepsilon(\rho)$ et $\varepsilon(V_p)$, on a également porté dans le Tableau 21 les valeurs de $\varepsilon(V_p)$, $\varepsilon(\rho_{30})$ et $\varepsilon(\rho)/\varepsilon(V_p)$.

Echantillon	θ °C	U %	$\epsilon(P)$ %	$\epsilon(Vp)$ %	$\frac{\epsilon(P)}{\epsilon(Vp)}$	$\epsilon(P_{30})$
MERLEBACH	950	5	19	18	1,1	-
		10	22	16	1,4	-
		25	36	19	1,9	-
		50	40	26	1,5	-
	900	5	29	12	2,4	20
		10	24	15	1,6	17
		25	33	15	2,2	16
		50	30	23	1,3	19
	850	5	28	12	2,3	18
		10	30	18	1,7	24
		25	44	19	2,3	30
		50	50	27	1,9	-
POCAHONTAS	950	5	15	21	0,7	-
		10	22	20	1,1	-
		25	30	27	1,1	-
		50	33	34	1,0	-
	900	5	15	21	0,7	12
		10	20	21	1,0	17
		25	28	22	1,3	21
		50	33	34	1,0	33
	850	5	20	20	1,0	-
		10	24	21	1,1	-
		25	33	24	1,4	-
		50	42	35	1,2	-
MERLEBACH BRUT			23	13	1,8	16
POCAHONTAS BRUT			16	14	1,1	7

TABLEAU 21 : COMPARAISON DES POROSITES CALCULEES A PARTIR DES MASSES VOLUMIQUES $\epsilon(P)$, $\epsilon(P_{30})$ ET DU VOLUME POREUX Vp DETERMINE PAR POROSIMETRIE AU MERCURE $\epsilon(Vp)$.

Les valeurs des porosités $\epsilon(\rho)$ sont systématiquement plus élevées que celles qui sont déduites de la porosimétrie au mercure $\epsilon(V_p)$. Ceci peut provenir pour une faible part, du fait que dans $\epsilon(V_p)$ on néglige le volume des micropores : mais la différence doit essentiellement être attribuée à la sorption de l'hélium qui conduit à une surestimation de ρ . En effet, on retrouve bien que la sorption de l'hélium est plus marquée avec le coke de MERLEBACH qu'avec celui de POCAHONTAS dont l'ultramicroporosité est moins développée et moins fine.

On a vu qu'en déterminant la masse volumique "vraie" après 30 mn, on diminue les perturbations dues à la sorption de l'hélium. Les valeurs ρ_{30} ainsi déterminées ont permis de calculer dans certains cas les porosités $\epsilon(\rho_{30})$. L'évolution au cours de la gazéification de différentes valeurs de la porosité $\epsilon(\rho)$, $\epsilon(\rho_{30})$ et $\epsilon(V_p)$ est présentée sur la Figure 31.

On constate, comme on pouvait s'y attendre que $\epsilon(\rho_{30})$ est en général plus voisin de $\epsilon(V_p)$ que de $\epsilon(\rho)$.

Dans le coke de POCAHONTAS gazéifié à 900 °C $\epsilon(\rho_{30})$ et $\epsilon(V_p)$ sont très proches. Par contre, avec le coke de MERLEBACH, on constate que lors de la gazéification à 900 et surtout à 850 °C, $\epsilon(\rho_{30})$ reste supérieure à $\epsilon(V_p)$.

Il est intéressant de constater l'analogie des graphiques correspondant à la gazéification du coke très ultramicroporeux de MERLEBACH à 850 et 950°C (Figure 31). Cette analogie peut paraître être la conséquence directe de celle des courbes de la Figure 29 montrant l'évolution des masses volumiques de "contour" ρ' correspondante. Cependant, dans le calcul des porosités $\epsilon(\rho)$ et $\epsilon(V_p)$ interviennent également d'une part, la masse volumique "vraie" ρ d'autre part, le volume poreux V_p .

MERLEBACH

POCAHONTAS

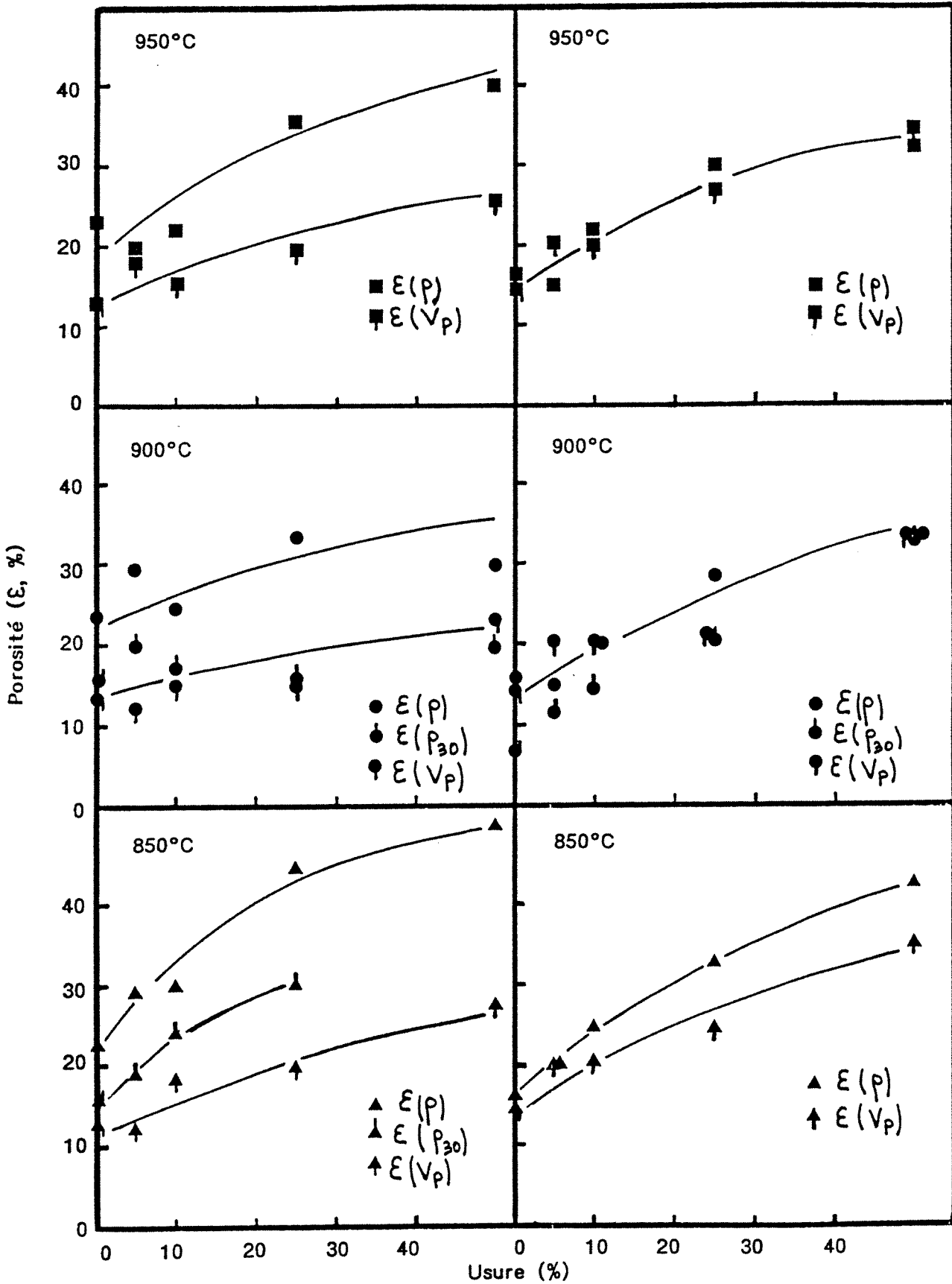


FIGURE 31 : EVOLUTION DES DIFFERENTES VALEURS DE LA POROSITE

Si l'on considère les valeurs des porosités $\varepsilon(\rho)$ pour l'ensemble des échantillons bruts et gazéifiés à 25 % (Tableau 22), nous constatons que $\varepsilon(\rho)$ peut devenir très important, ceci étant dû à la sorption d'hélium.

Les valeurs de $\varepsilon(V_p)$ par contre sont nettement moins élevées que les précédentes et beaucoup moins dispersées. Sur les échantillons bruts l'écart est très faible et augmente lors de la gazéification. Cette augmentation de porosité est sensiblement d'autant plus importante que l'échantillon est moins réactif.

Ceci, comme on pouvait le penser d'après la théorie de WHEELER, est en accord avec le fait que moins l'échantillon est réactif plus l'attaque se produit à l'intérieur du grain.

III.5.2. Cinétique de la gazéification :

III.5.2.1. Essai de localisation de la gazéification :

Un calcul simple [60] basé sur l'évolution des masses volumiques de "contour" en fonction de l'usure U permet d'évaluer la gazéification à l'intérieur et à la périphérie des grains. L'intérieur du grain correspondant au solide et aux pores de rayon inférieur à 7500 nm. Si l'on considère un grain de coke brut de volume V_0 et de masse volumique apparente ρ'_0 , on peut calculer la masse de carbone brûlé à l'extérieur du volume V_u restant à une usure U donnée. Pour une masse initiale m_0 d'échantillon, l'usure externe $U(\text{ext})$ est de :

$$U_{(\text{ext})} = \frac{\Delta m_{(\text{ext})}}{m_0} = \left(\frac{1}{\rho'_0} - \frac{1-U}{\rho'_u} \right) \rho'_0 \quad (27)$$

Porosité en %	$\varepsilon(\rho)$		$\varepsilon(V_p)$	
	Brut	Gaz.	Brut	Gaz.
Black Water	30	79	18	24
Merlebach	23	33	13	15
Pocahontas	16	28	14	22
Mac Lure	42	49	16	29
Norwich Park	54	41	20	33

TABLEAU 22 : VALEURS DE $\varepsilon(P)$ ET $\varepsilon(V_p)$ POUR LES COKES BRUTS ET GAZEIFIES (900°C - U = 25 %)

où $\Delta m_{(ext)}$ est la masse de carbone brûlé à la périphérie des grains ρ'_u la masse volumique apparente pour une usure U . En réalité, il s'agit d'une valeur moyenne. On admet en effet implicitement que le grain de coke brut est homogène.

Les résultats de ces calculs sont portés au Tableau 23 où nous avons également rappelé la valeur de l'aire B.E.T.

Pour le MERLEBACH à 850°C, jusqu'à 5 % d'usure, la réaction s'établit ; si le calcul indique une usure essentiellement externe, néanmoins, l'attaque du grain en modifie notablement la surface interne. Par la suite, la gazéification est partiellement interne ce qui concorde avec les conclusions auxquelles nous étions parvenus. Tandis qu'à 900°C, bien que l'aire B.E.T. se développe, la gazéification est essentiellement externe. Entre 850 et 900°C on retrouve donc le changement de régime signalé précédemment.

A 950°C, on devrait s'attendre à ce que la température s'élevant, la gazéification soit plus externe qu'à 900°C. Or ce n'est pas le cas. Il semble que jusqu'à 10 % d'usure la gazéification soit bien essentiellement externe, ρ' ne varie pratiquement pas ou augmente légèrement par suite de la modification de la rugosité. Puis la gazéification interne ne devient plus négligeable et ρ' diminue alors sensiblement comme lorsque la gazéification a lieu à 850°C (Figure 29). Ce résultat nous a tout d'abord paru paradoxal puis nous avons pu en donner une interprétation. La réactivité à la surface des macropores R/A_{Hg} du MERLEBACH à 950°C est importante (Tableau 14). L'endothermicité de la réaction et l'effet inhibiteur du CO favorisent la pénétration du réactif dans les grains [61].

Echantillon	θ °C	U %	Usure externe %	A BET N2 - 77 K (m2.g-1)
MERLEBACH	950	5	5	45
		10	10	65
		25	18	90
		50	43	70
	900	5	5	35
		10	10	55
		25	25	90
		50	48	90
	850	5	5	35
		10	5	55
		25	20	105
		50	44	95
POCAHONTAS	950	5	0	15
		10	0	18
		25	17	25
		50	34	12
	900	5	2	14
		10	2	22
		25	11	19
		50	34	18
	850	5	0	15
		10	0	22
		25	13	25
		50	31	30
MERLEBACH BRUT			-	3,2
POCAHONTAS BRUT			-	4,8

TABLEAU 23 : ESTIMATION DE L'USURE EXTERNE AU COURS DES GAZEIFICATIONS

Dans le cas du POCAHONTAS, il n'y a pas de différence significative avec la température de gazéification. Au début, l'usure est essentiellement interne d'où une ouverture de la porosité. L'aire B.E.T. atteint rapidement un développement qui par la suite varie relativement peu avec l'usure et la température de gazéification. Sa valeur est nettement inférieure à celle du MERLEBACH ce qui est en accord avec les différences de microporosité. Par contre, les volumes macroporeux développés dans lesquels s'effectue préférentiellement la gazéification du POCAHONTAS sont relativement importants (Tableau 14). Le fait que le début de la gazéification soit principalement interne, s'explique par la réactivité massique relativement faible et surtout par la faible réactivité rapportée à l'aire des "macropores" accessibles au mercure, R/A_{Hg} , ceci est du à la relativement plus faible microporosité.

Si l'on considère l'ensemble des échantillons (Tableau 24) excepté le coke de MERLEBACH, il apparaît que l'usure à la même température est d'autant plus externe que le coke est moins réactif. Cela est en accord avec l'hypothèse que nous avons émise précédemment selon laquelle la réactivité est due à la microporosité qui débouche sur la paroi des macropores et en augmente l'efficacité.

Les particularités dans ce domaine du coke de MERLEBACH peuvent s'expliquer par le fait que ce soit le seul qui ait été pilonné à l'enfournement lors de la pyrolyse. Ce procédé augmente la densité de chargement dans le four à coke ce qui a pour effet de développer les propriétés mécaniques vraisemblablement en modifiant la macroporosité, par contre, ce procédé de chargement n'influe sensiblement pas sur la microtexture et donc sur la réactivité. Ceci peut donc expliquer certains comportement du coke de MERLEBACH.

	Usure externe (%)
Blackwater	10
Merlebach	25
Pocahontas	11
Mac Lure	17
Norwich Park	20

**TABLEAU 24 : USURE EXTERNE APRES GAZEIFICATION
(900°C - U = 25 %)**

* * *

Les différentes mesures effectuées montrent que les différents coques étudiés possèdent une porosité très fine donnant lieu à une sorption d'hélium. Cette sorption n'est pas reliée à la réactivité des échantillons, mais témoigne de la présence d'une ultramicroporosité plus ou moins importante.

Lors de la gazéification l'attaque est d'autant plus interne que le coke est plus réactif (MERLEBACH excepté) ce qui est dû à la microporosité débouchant au niveau des macropores.

Ainsi, l'étude de la microporosité est une des clefs dans la prévision de la réactivité des coques. La macroporosité, à partir du moment où elle existe, n'a plus qu'un rôle secondaire.

III.5.2.2. Energie d'activation apparente :

* On a vu que, quand la texture poreuse du solide ne varie pas, l'énergie d'activation apparente d'une réaction gaz-solide est caractéristique du régime. La texture poreuse des échantillons variant au cours de la gazéification, la surface susceptible de participer à la réaction varie également.

* Aussi, pour calculer l'énergie d'activation apparente de la réaction et pour être le plus près possible de la Théorie de THIELE et WHEELER, nous avons, à une usure donnée, effectué un changement de température du type échelon. Ceci nous permet de déterminer la vitesse de réaction à deux températures différentes pour une même texture.

* Nous avons donc effectué ces échelons de températures pour une usure de l'ordre de 25 %. Les échelons que nous avons réalisés sont 850-900°C, 950-900 °C, 900-850 °C et 900-950 °C. La Figure 32 présente les courbes de réactivité (R) en fonction de l'usure (U) pour les cokes de MERLEBACH et de POCAHONTAS ; nous avons également porté les courbes isothermes précédemment obtenues (courbes en pointillées). La flèche indique l'usure à laquelle a eu lieu l'échelon de température ; sur chaque portion de courbe isotherme nous avons indiqué la température de gazéification. L'usure de 25 % a été choisie car elle correspond au maximum de l'aire B.E.T. développée lors de la gazéification.

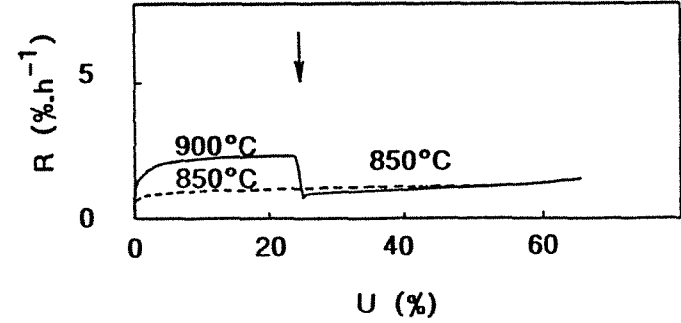
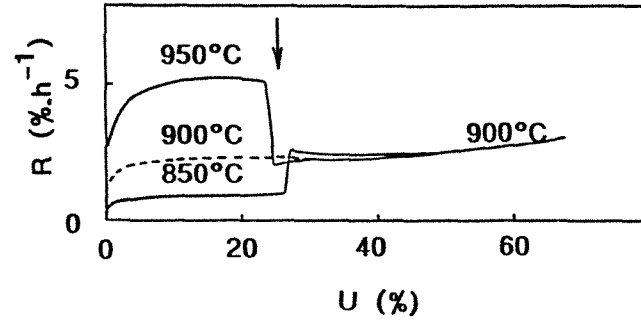
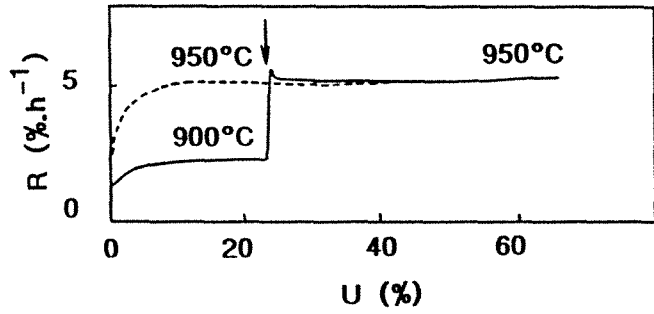
* La première constatation que nous pouvons faire est que la valeur de la réactivité, à une usure et une température données, dépend des conditions de l'usure antérieure.

En effet, après une augmentation de la température, la valeur de la réactivité mesurée est plus importante, pour une usure donnée, que si la gazéification avait entièrement isotherme.

Réciproquement, après une diminution de la température, la valeur de la réactivité mesurée est plus faible, pour une usure donnée, que si la gazéification avait été entièrement isotherme.

Ces constatations nous laissent penser que l'on est en régime de diffusion interne et donc que la texture développée est différente pour les trois températures utilisées. A basse température, la texture est plus développée, si bien que lors d'une augmentation de température, la valeur observée de la réactivité sera plus importante que celle obtenue en isotherme à cette même température. Réciproquement à plus haute température, la texture se développe moins et donc la diminution de température conduit à une valeur de R plus basse.

POCAHONTAS



MERLEBACH

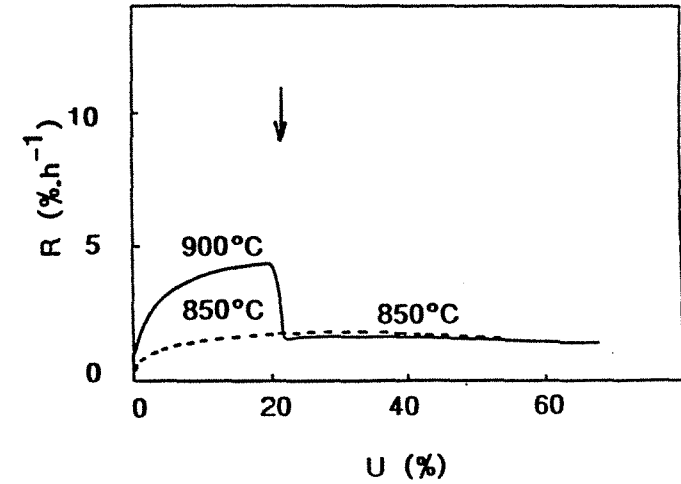
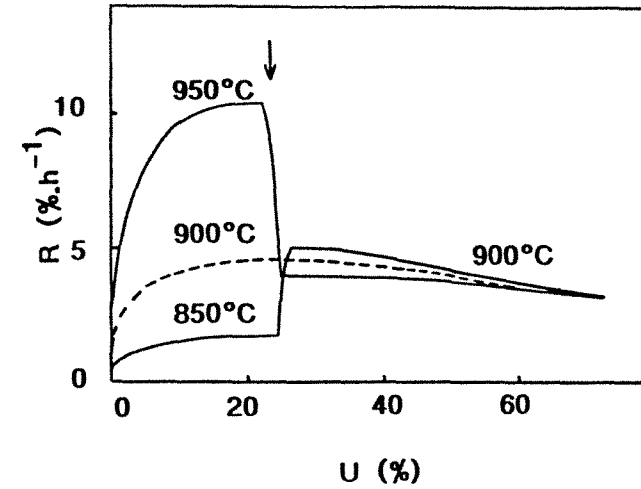
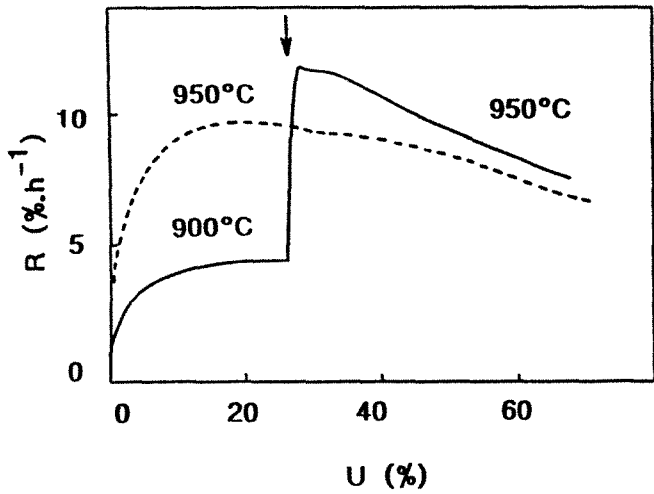


FIGURE 32 : BRUSQUE CHANGEMENT DE TEMPERATURE. DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION.

A partir de ces courbes, nous avons déterminé l'énergie d'activation apparente dont les valeurs, pour les différents échelons de température effectués, sont présentés au Tableau 25.

L'examen des valeurs de E_{act} ainsi déterminées montre que celles-ci sont de l'ordre de $E_c/2$, si on prend $E_c = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ valeur empirique souvent admise pour l'acte chimique : $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$, sans effet catalytique. Ceci semble indiquer que nous devons être en régime de diffusion interne aux diverses températures utilisées.

Une étude plus fine de ces résultats tendrait à montrer que même si nous sommes en régime diffusionnel interne nous serions plus proches de la limite régime de diffusion interne/régime cinétique que de celle régime de diffusion interne/régime de diffusion externe et cela d'autant plus que l'échantillon est plus réactif. Ce dernier point est en opposition avec ce que nous pouvions attendre : toutes choses égales par ailleurs, plus l'échantillon est réactif plus on devrait se rapprocher du régime de diffusion externe. Ce qui est l'opposé de ce à quoi on pourrait s'attendre, si l'on ne prend pas en compte les effets catalytiques pouvant se produire pour les différents coques vu qu'ils contiennent différentes matières minérales. Ainsi, les différences fines que l'on peut observer ici peuvent avoir pour origine les teneurs différentes des coques en matières minérales.

En conclusion, nous pouvons dire que les gazéifications ont lieu en régime quasiment diffusionnel interne ce qui montre donc l'importance de l'étude de l'évolution de la texture poreuse en fonction de l'usure.

	Eact (kJ.mol ⁻¹) (U = 25 %)	MERLEBACH	POCAHONTAS
Echelon de température	950 - 900	230	210
	900 - 950	225	195
	900 - 850	230	210
	850 - 900	230	200

TABLEAU 25 : ENERGIES D'ACTIVATION

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE
METHODE PAR VISUALISATION

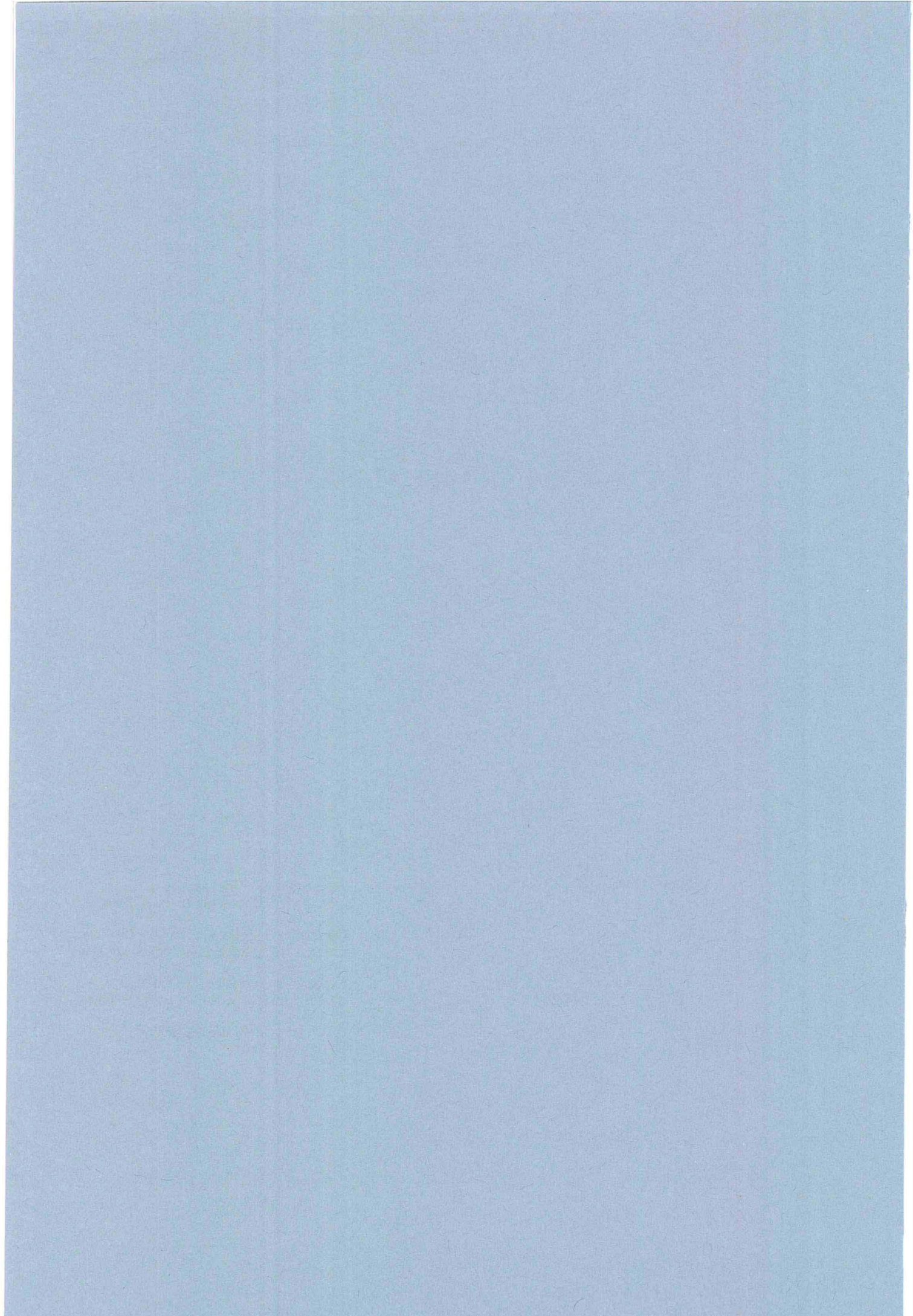
Trente rayons convergent au moyeu :
c'est le vide médian qui fait marcher le char.

On façonne l'argile pour en faire des vases :
c'est du vide interne que dépend leur usage.

On perce des portes et des fenêtres :
c'est encore leur vide qui permet l'habitat.

Ainsi, les possibilités viennent de l'être,
l'utile du non être.

LAO - TSEU



Chapître IV :

ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE METHODE PAR VISUALISATION

IV.1. Microscopie électronique en transmission (M.E.T.) :

L'orientation mutuelle dans l'espace des domaines d'O.M. ménage des pores formant la microtexture du coke. Cette microtexture peut être étudiée comme nous l'avons vu précédemment par des méthodes de pénétration qui caractérisent les vides accessibles dans telles ou telles conditions. On peut également caractériser la microtexture en s'intéressant aux domaines d'O.M. eux-mêmes, c'est-à-dire aux "pleins", lesquels forment les parois des pores. Il y a donc une relation (directe) entre diamètre des pores et diamètre des domaines d'O.M.

Ces domaines d'O.M. peuvent être imagés par Microscopie Electronique en Transmission (M.E.T.) [10] en particulier, par la technique du fond noir, (contraste d'amplitude). Les cokes étant généralement hétérogènes c'est-à-dire formés de domaines d'O.M. de tailles variées, l'analyse de ces images conduit à la construction d'un histogramme de taille de domaines d'O.M. permettant une (semi) quantification de la microtexture du coke. Ces histogrammes comprenant 10 classes [9, 10-15], le passage d'une classe à l'autre correspond à peu près à une loi logarithmique permettant de couvrir environ les 5 ordres de grandeurs observés (de 5 nm à 100 μm).

Il est important de noter que les images en M.E.T. sont des projections : l'ensemble des domaines d'O.M. peuvent être imagés mais les porosités ouvertes ou fermées ne peuvent être distinguées.

IV.1.1. Principe :

IV.1.1.1. Microscopie électronique en transmission [62] :

La matière étant constituée d'éléments discontinus (atomes assemblés de façon plus ou moins ordonnée), une onde qui entre en contact avec elle la voit nécessairement comme un ensemble de grains discontinus. Lorsqu'il peut entrer en interaction avec l'onde incidente, chaque grain de matière ainsi défini fournit une figure de diffraction qui correspond à sa transformée de FOURIER.

Lorsqu'une périodicité s'établit entre les grains, selon qu'elle est linéaire (1D), suivant un plan, c'est-à-dire bidimensionnelle (2D), ou tridimensionnelle (3D), la figure de diffraction se module respectivement suivant des plans, des lignes ou des points répartis périodiquement. Cette figure s'observe sur un plan situé très loin de l'objet par rapport à la période (diffraction à l'infini).

En utilisant un montage classique en optique, on peut ramener les franges à l'infini (première transformée de FOURIER) au plan focal image (Plan d'ABBE) d'une lentille convergente (Figure 33). L'avantage de ce montage est qu'il restitue ensuite l'espace objet dans le plan de l'image optique (Plan de GAUSS) par l'interférence de tous les faisceaux diffractés qui se recouvrent exactement dans l'espace (première condition de formation des interférences). Les ondelettes émises par chaque "grain" de matière se composent alors en phase et en amplitude pour former l'image agrandie de l'objet (deuxième transformée de FOURIER) qui restitue la structure granulaire de départ. Cette image n'est exacte que si les phases initiales des ondelettes diffractées sont conservées ; Elle n'est enregistrable que si elle est suffisamment contrastée.

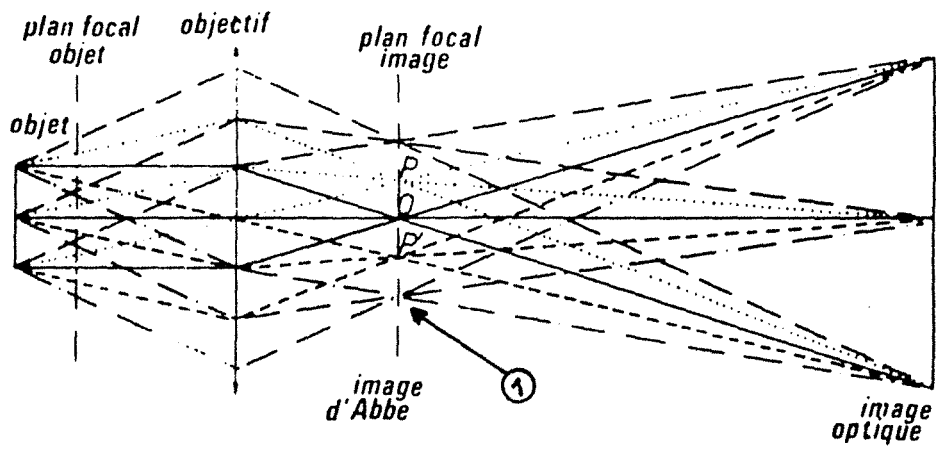


FIGURE 33 : TRAJET DES RAYONS DANS LE CAS D'UNE LENTILLE CONVERGENTE

Dans le cas des électrons, il est possible de les faire converger grâce à des lentilles électromagnétiques ce qui a donné lieu à la microscopie électronique et vu la faible longueur d'onde associée aux électrons accélérés ($\lambda = 0,0037$ nm à 100 kV), ces derniers peuvent être diffractés sur les plans atomiques ; on peut alors accéder aux périodes inter-atomiques. Ainsi, les USB composées de feuillets polyaromatiques isolés ou empilés par deux ou trois ($\sim 0,35$ nm entre les feuillets) deviennent accessibles à l'imagerie électronique.

IV.1.1.2. Fond noir 002 [63] :

Lorsqu'un petit empilement de feuillets aromatiques (1) est placé sous l'angle de BRAGG, c'est-à-dire quasiment parallèlement au faisceau d'électrons, il donne naissance à deux faisceaux diffractés 002. Tous les empilements de même orientation contribuent à former les deux mêmes faisceaux diffractés 002. Dans le plan focal image de la lentille objectif, on obtient le diagramme de diffraction de l'objet dans lequel ces deux faisceaux 002 forment le couple de taches 1 de diffraction 002 (Figure 34). Chaque empilement sous l'angle de BRAGG, mais orienté d'un angle α par rapport à l'empilement 1, donne un couple de taches de diffraction orientées d'un angle α par rapport au couple de tache 1.

Si, à l'aide d'un diaphragme suffisamment petit, placé dans le plan focal de la lentille, on ne laisse passer qu'un seul faisceau diffracté 1 (Figure 33), on obtient, dans le plan image de la lentille, une image où seules seront lumineuses les régions de l'objet qui auront émis le faisceau diffracté sélectionné, c'est-à-dire l'empilement 1 et tous ceux qui lui sont parallèles (Figure 34). Le reste de l'objet, n'ayant pas émis de faisceaux diffractés 002 (parties non

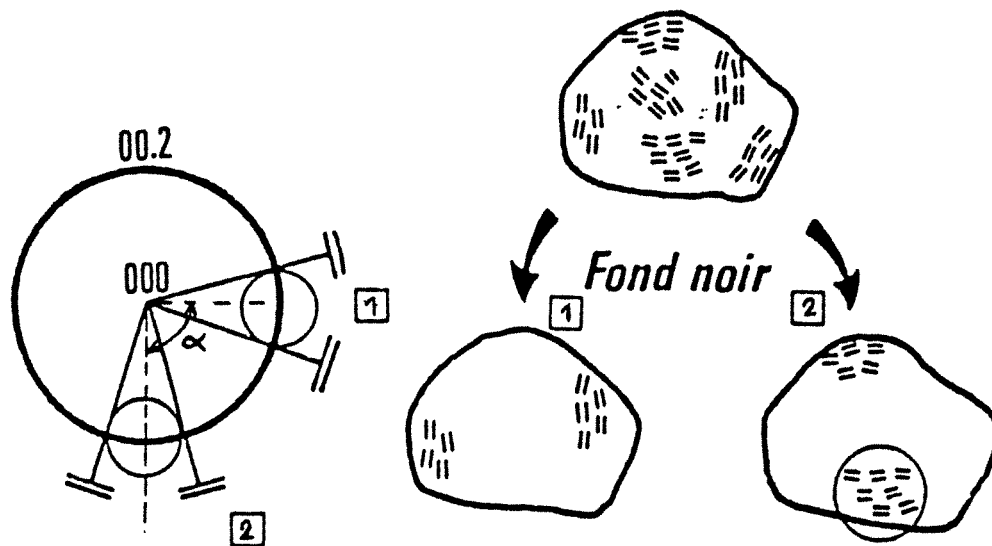


FIGURE 34 : VISUALISATION DES DOMAINES D'ORIENTATIONS MOLECULAIRES EN FOND NOIR 002

aromatiques ou non placées sous l'angle de BRAGG) ou ayant diffracté des faisceaux non sélectionnés par le diaphragme (cas des empilement orientés différemment de 1), reste sombre d'où le nom de cette technique de microscopie : le fond noir 002.

Une image de fond noir 002 comporte donc des petits domaines lumineux répartis sur un fond sombre. Chaque domaine lumineux représente la projection de l'empilement de feuillets aromatiques qui a donné naissance au faisceau 002 sélectionné. On peut donc faire autant d'images de fond noir 002 qu'il y a de faisceaux diffractés 002, donc d'orientations possibles des structures polyaromatiques vues par la tranche.

Grâce au fond noir 002, on peut :

1) Mesurer la taille des domaines lumineux donc définir le diamètre et l'épaisseur des empilements de feuillets aromatiques : ceci revient à déterminer le nombre de cycles aromatiques par feuillet et le nombre de feuillets par empilement. C'est donc une caractérisation structurale.

2) Imager les orientations mutuelles dans l'espace, aléatoire ou non, des empilements de feuillets aromatiques c'est-à-dire accéder à la microtexture. Ainsi, pourront être mis en évidence des domaines d'orientations moléculaires (domaines au sein desquels les USB sont localement à peu près parallèles). Tous les empilements ayant la même orientation donnent le même couple de tache 002 sélectionné par le diaphragme. Les domaines d'orientations moléculaires apparaissent sous la forme d'aggrégats de domaines lumineux, appelés nuages, séparés par des zones éteintes. Celles-ci sont constituées de zones d'orientation différentes qu'on peut mettre en évidence en déplaçant le diaphragme objectif sur l'anneau 002 du diagramme, ou de zones non placées sous l'angle de BRAGG qui restent toujours éteintes. L'étendue des domaines d'orientation moléculaires donc des parois de pores se déduit de la mesure de la taille des nuages.

IV.1.2. Mode opératoire :

L'échantillon est préparé [64] de manière à pouvoir être examiné en M.E.T. c'est-à-dire broyé à une granulométrie inférieure au micromètre, pour que les fragments soient transparents aux électrons, et déposé sur une grille. Cette grille a été observée à l'aide d'un microscope électronique Phillips EM 300 du Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite d'ORLEANS, au grossissement M8 c'est-à-dire de l'ordre de 23 000 fois.

L'analyse statistique de la microtexture est réalisée en construisant un histogramme de taille des domaines d'O.M., basé sur l'identification au moins d'une centaine de particules. L'identification de la classe des domaines d'O.M. de chaque particule observée se fait sur des clichés fond noir 002 par reconnaissance analogique avec des clichés de référence. Chaque particule est donc affiliée à un cliché de référence et donc à une classe. A l'issue du comptage, la microtexture est décrite par la teneur relative en chaque classe sous forme d'un histogramme. La planche photographique présente des clichés de fond clair et de fond noir. Sur ces derniers, on a porté la classe de domaine d'O.M. correspondante.

Les domaines d'O.M. sont regroupés en classes suivant leur taille. Les limites de ces différentes classes sont approximativement :

- classe 1 < 5 nm
- classe 2 de 5 à 10 nm
- classe 3 de 10 à 15 nm
- classe 4 de 15 à 20 nm
- classe 5 de 20 à 30 nm
- classe 6 de 30 à 40 nm
- classe 7 de 40 à 100 nm
- classe 8 de 100 à 1000 nm
- classe 9 et 10 > 1000 nm (1 μ m)

Lorsque la taille des domaines d'O.M. dépasse celle du fragment obtenu par broyage (1 μm), on obtient des particules lamellaires. Si la lamelle est posée à plat sur la membrane support, elle reste toujours éteinte en fond noir 002 puisqu'aucune unité n'est placée sous l'angle de BRAGG. Au contraire, si la lamelle est posée sur la tranche, elle s'illumine violemment lorsque le diaphragme objectif est centré sur l'arc 002 et s'éteint pour toute autre position du diaphragme.

Les domaines d'O.M. correspondant aux fragments lamellaires sont suffisamment étendus pour dépasser le pouvoir séparateur du microscope optique ($\sim 1 \mu\text{m}$) et apparaissent, entre polariseurs croisés, sous forme de mosaïques, de fibres ou de bandes. Par contre, les particules formées de domaines d'O.M. de classe 1 à 8 sont toutes optiquement isotropes et donc indiscernables par cette technique.

Les lamelles planes ont été rassemblées dans la classe 10, les lamelles distordues dans la classe 9.

IV.2. Evolution des domaines d'O.M. lors de la gazéification :

IV.2.1. Consommation préférentielle en fonction de l'usure :

Pour étudier l'évolution de la microtexture au cours de la gazéification nous avons déterminé les histogrammes de répartition des tailles des domaines d'orientations moléculaires pour les coques bruts et gazéifiés à 900°C jusqu'à des usures d'environ de 25 et 65 %.

Les résultats de ces déterminations sont donnés sur la Figure 35 et dans le Tableau 26 ; nous avons indiqué le pourcentage de chaque classe (de 1 à 10) et le nombre de particules (Σp) ayant servi à ces déterminations, nous avons également porté les valeurs en regroupant les différentes classes en trois groupes correspondant aux petits ($< 15\text{nm}$), moyens (15 à 1000nm) et grands domaines ($> 1\mu\text{m}$). Ces regroupements sont justifiés ci-après.

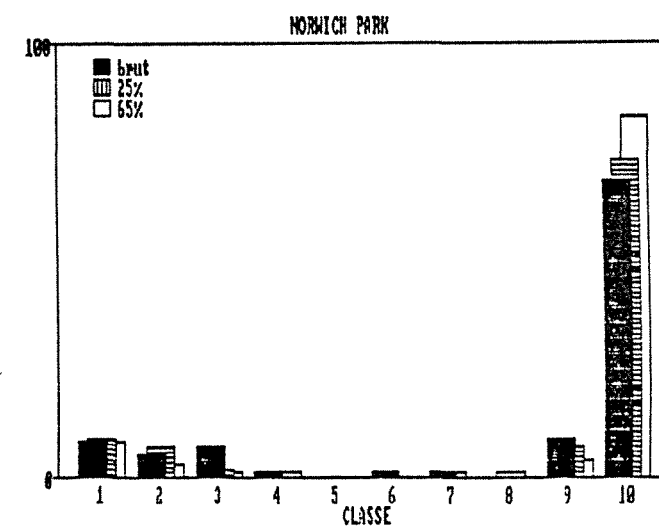
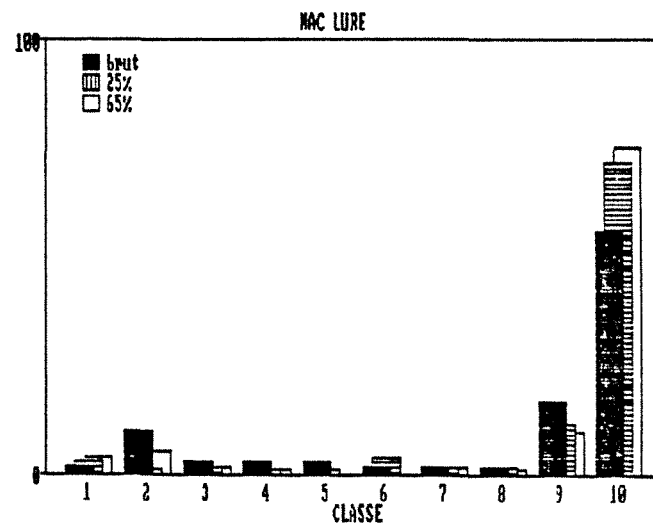
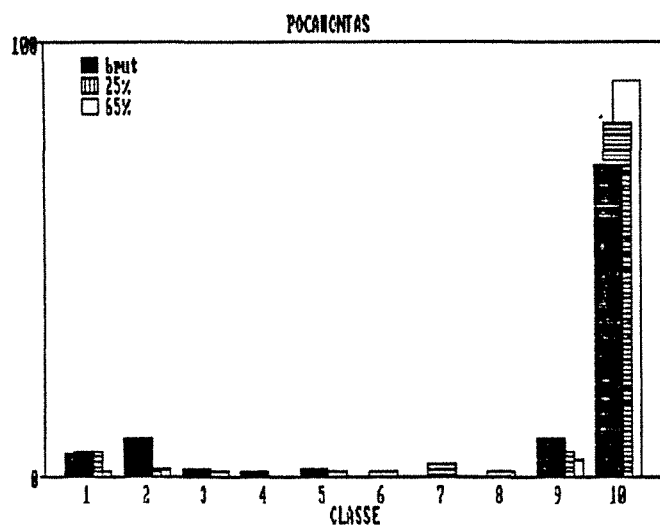
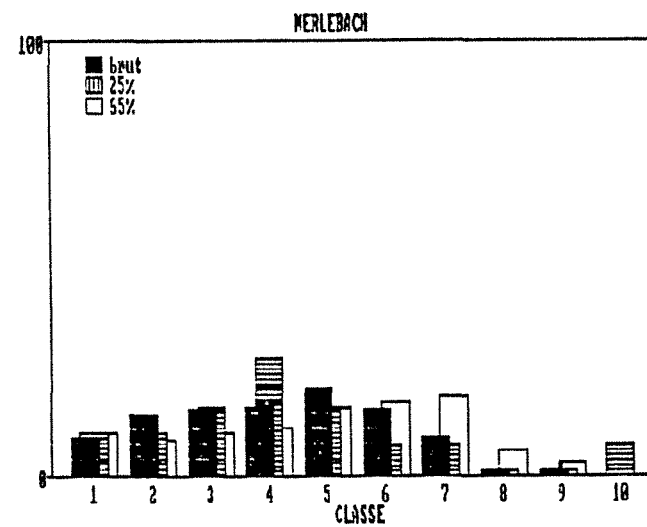
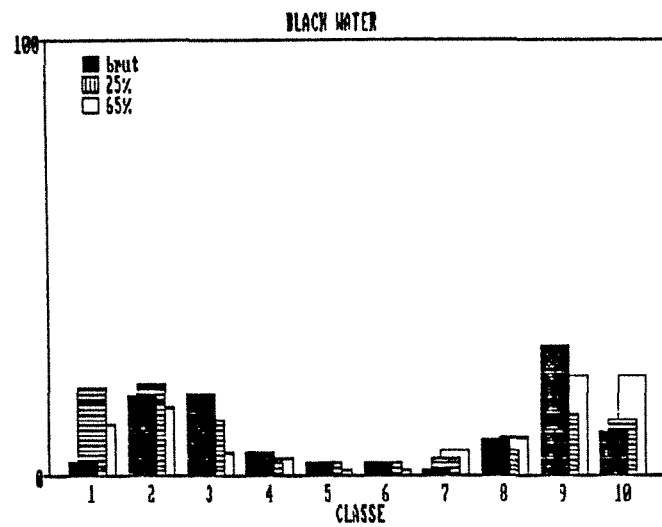


FIGURE 35 : HISTOGRAMMES DE REPARTITION DES TAILLES DES DOMAINES D'ORIENTATION MOLECULAIRE

Echantillon	Classe Usure %, 900°C	%											EP	1 - 3	4 - 8	9 - 10
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
Black Water	-	3	18	18	6	4	4	2	10	26	9	145	39	28	35	
	25	20	21	13	3	3	3	4	6	14	13	132	54	19	27	
	65	8	11	5	5	2	1	6	9	27	26	144	24	23	53	
Merlebach	-	9	14	15	16	20	15	9	1	1	0	105	38	60	2	
	25	10	10	16	27	15	7	7	1	1	7	126	36	56	8	
	65	10	8	10	11	15	17	18	6	2	0	115	28	70	2	
Pocahontas	-	5	9	2	1	2	0	0	0	9	72	130	16	3	81	
	25	6	1	0	0	0	1	3	1	6	81	154	7	6	87	
	65	1	2	1	0	1	0	0	0	4	91	157	4	1	95	
Mac Lure	-	2	10	3	3	3	2	2	2	17	56	182	15	12	73	
	25	3	1	2	1	1	4	2	2	12	72	173	6	4	89	
	65	4	5	2	1	0	0	1	1	10	76	131	11	3	86	
Norwich Park	-	8	5	7	1	0	1	1	0	9	68	179	20	3	77	
	25	9	7	2	0	0	0	1	1	7	73	168	18	2	80	
	65	8	3	1	1	0	0	0	0	4	83	132	12	1	87	

TABLEAU 26 : REPARTITION DES TAILLES DES DOMAINES D'O.M.

IV.2.1. Régime de diffusion à l'intérieur des grains [45] :

Nous ferons l'approximation que le CO₂ utilisé lors des gazéifications se comporte comme un gaz parfait. Compte tenu des conditions de pression (pression atmosphérique) et de température (1123 à 1223 K), nous pouvons penser que cette approximation est assez bonne.

La vitesse moyenne des molécules (V_m) et leur libre parcours moyen (λ), comme nous l'avons vu précédemment, sont donné par :

$$V_m = \sqrt{\frac{8\mathcal{R}T}{\pi M}} \quad (9)$$

$$\lambda = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}Pd^2} \quad (10)$$

Dans nos conditions, c'est-à-dire 900 °C, sous la pression atmosphérique, nous avons :

$$\mathcal{R} = 8,32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$T = 1173 \text{ K}$$

$$M = 0,514 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$d \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Ainsi, $V_m = 113 \text{ m.s}^{-1}$ et $\lambda = 400 \text{ nm}$.

Nous pouvons donc calculer la valeur des coefficients de diffusion moléculaire D_M et de diffusion de KNUDSEN D_K :

$$D_M = \frac{V_m \cdot \lambda}{3} \quad (8)$$

$$D_k = \frac{3}{2} V_m \cdot r_p \quad (11)$$

ce qui correspond aux deux extrêmes du régime de diffusion des molécules dans les pores.

Entre ces deux extrêmes, la diffusion D des molécules sera à la fois limitée par les chocs entre les molécules et les chocs avec les parois des pores.

Ces deux phénomènes agissant parallèlement par analogie avec un circuit de résistance électrique en parallèle, on exprime D en fonction de la somme des inverses de D_M et D_K :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad (12)$$

La variation de D en fonction de la taille d'un pore a été schématisée sur la Figure 36. D a été calculé à partir des valeurs de nos conditions opératoires.

La courbe obtenue montre que nous nous trouvons en régime de KNUDSEN pour des rayons de pores inférieur à 10 nm et que l'on approche du régime de diffusion purement moléculaire au-delà de 1 μm .

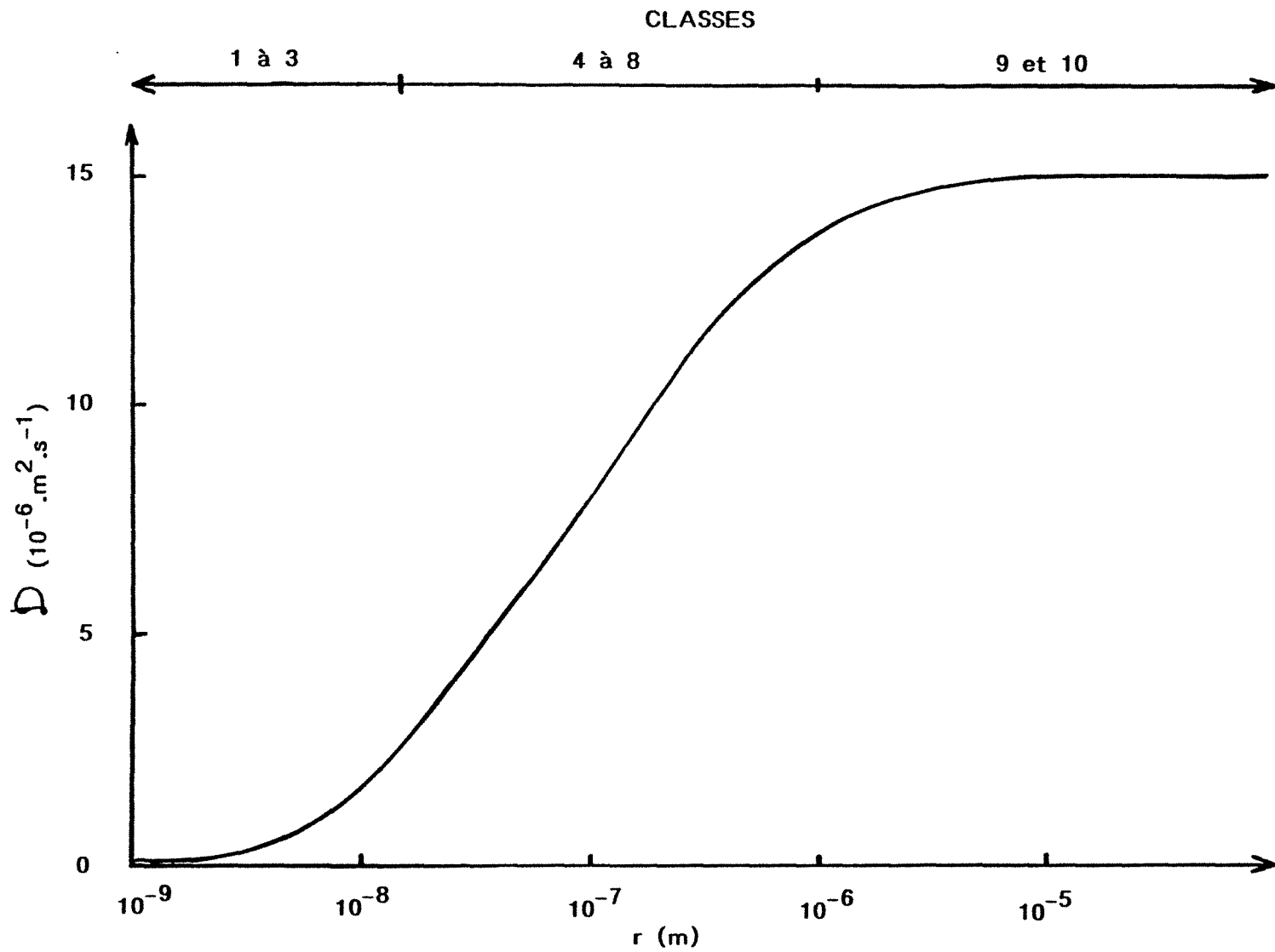


FIGURE 36 : COEFFICIENT DE DIFFUSION EN FONCTION DU RAYON DES PORES

Entre ces deux valeurs, on a un mélange des deux types de régime que nous appellerons régime mixte ; ceci nous a conduit à regrouper les classes en trois ensembles de domaines :

- . Petits domaines (< 15nm) : classes 1 à 3 : régime de KNUDSEN
- . Moyens domaines (de 15 à 1000nm) : classes 4 à 8 : régime mixte.
- . Grands domaines (> 1000nm) : classes 9 et 10 : régime moléculaire.

La situation de la classe 3 est un peu limite mais nous avons choisi de la compter dans les petits domaines en partie pour pouvoir mieux comparer ces résultats avec ceux de DUVAL [65].

IV.2.1.2. Exploitation des résultats :

Nous avons porté dans le Tableau 27 les concentrations relatives des différents groupes de classes ainsi que leur consommation au cours de la gazéification. Les résultats de consommation ont été repris sous forme de graphique dans la Figure 37.

La consommation a été calculée de la manière suivante :

- . Soit A le pourcentage du groupe de domaines de taille a pour le brut.
- . Soit A' le pourcentage du groupe de domaines de taille a pour le coke gazéifié à une usure X.

La consommation relative du groupe de domaine a pour l'usure X est :

$$C_{Xa} = 100 - \frac{(100 - X) A'}{A} \quad (28)$$

Echantillon	Usure réelle %	Présence (%)			Consommation (%)		
		1 - 3	4 - 8	9 - 10	1 - 3	4 - 8	9 - 10
Black Water	0	39	26	35	-	-	-
	27	54	19	27	0	47	44
	62	24	23	53	77	66	42
Merlebach	0	38	60	2	-	-	-
	25	36	56	8	29	30	0
	61	28	69	3	71	55	42
Pocahontas	0	16	3	81	-	-	-
	25	7	3	90	67	25	17
	68	4	1	95	92	89	62
Mac Lure	0	15	10	75	-	-	-
	26	6	4	89	70	75	10
	69	11	3	86	77	91	64
Norwich Park	0	20	3	77	-	-	-
	28	18	2	80	35	52	25
	59	12	1	87	75	80	54

TABLEAU 27 : CONSOMMATION DES CLASSES DE DOMAINES D'O.M.

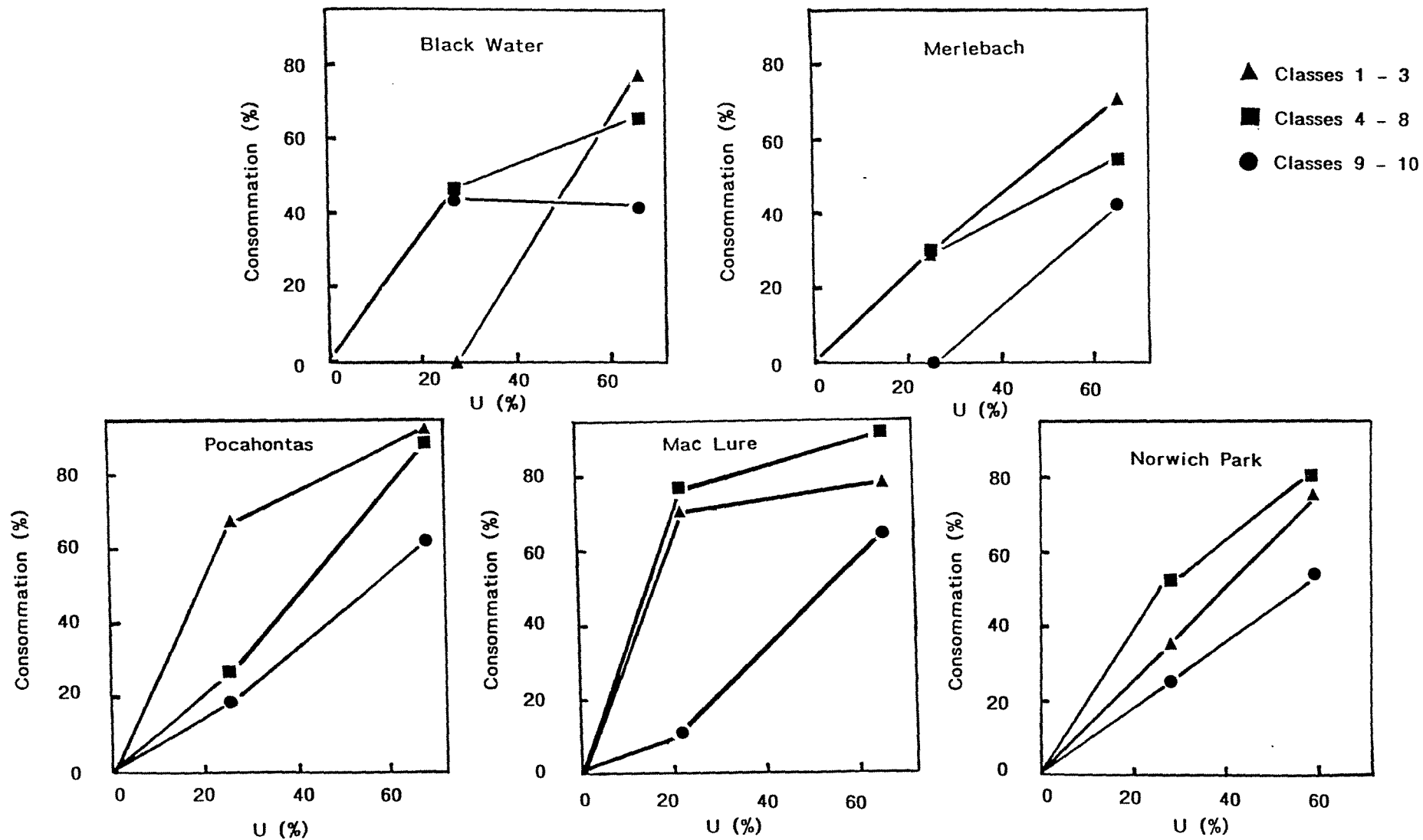


FIGURE 37 : CONSOMMATION DES CLASSES DES DOMAINES D'O.M.

Au début de la gazéification, pour les cokes autre que le BLACK WATER, les grands domaines sont peu gazéifiés par rapport aux autres domaines, ceci étant en rapport avec leur faible réactivité potentielle : plus la taille des domaines d'O.M. est grande, plus faible est la densité de bords de couche, et plus faible sera la réactivité potentielle du matériau.

REMARQUE :

Vu les faibles proportions des moyens domaines dans les cokes de POCAHONTAS et de NORWICH PARK (3 % sur brut), il ne faut pas tenir compte des données sur leur consommation.

Au cours de la gazéification les différences de consommation préférentielles ont tendance à s'estomper.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer, pour ces cokes, qu'il n'y ait pas de problème de diffusion du gaz réactif à l'intérieur de la porosité, l'ensemble des domaines d'O.M. participe à la réaction.

Précédemment pour les cokes de MERLEBACH et de POCAHONTAS, nous avons vu que l'énergie d'activation apparente était proche de $E_c/2$ et donc que nous serions sensiblement en régime diffusionnel. L'analyse de ces deux résultats peut s'interpréter de la manière suivante:

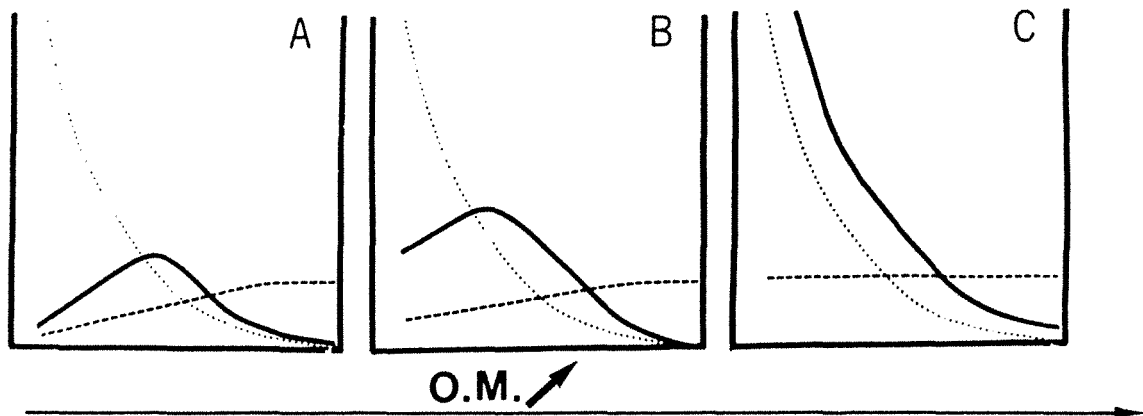
Dans ces cokes, la diffusion du réactif est relativement aisée, mais une molécule de réactif ne pénètre à l'intérieur de la porosité que jusqu'à l'endroit où elle réagit. En réagissant, elle conduit à un élargissement du pore et permet aux autres molécules d'aller un peu plus à l'intérieur de la porosité. Macroscopiquement on observe un régime de diffusion (l'accessibilité de la porosité augmente tout au long de la gazéification). En début de réaction, les domaines les moins réactifs (classes 9 et 10) sont les moins gazéifiés.

Pour le coke de BLACK WATER, le phénomène est sensiblement différent. Il apparaît, en début de gazéification, une consommation préférentielle des moyens domaines puis des grands, les petits domaines restant apparemment inertes vis à vis de la gazéification. Par la suite, à plus forte usure, il y a inversion de cette tendance, plus les domaines sont petits (et donc réactifs), plus ils sont consommés.

Ceci peut paraître, a priori, surprenant compte tenu que, en début de gazéification, les domaines sont préférentiellement gazéifiés sensiblement dans l'ordre inverse de leur réactivité potentielle, ceci est à rapprocher des résultats de DUVAL [2] qui a proposé un modèle qualitatif pour la vapogazéification (Figure 38) : la réactivité d'un coke est le résultat de l'effet combiné de la réactivité intrinsèque du matériau, c'est-à-dire de sa concentration en sites actifs, et de l'accessibilité réelle des molécules d'eau à ces sites, ces deux paramètres étant gouvernés par la taille des domaines d'O.M. Ce modèle explique bien la gazéification préférentielle qu'il observe des domaines de taille moyenne ; par la suite, à plus forte usure, l'effet de l'accessibilité diminue. En effet, l'accessibilité a augmenté suffisamment pour qu'elle ne soit plus limitative.

En carboxygazéification, pour le coke de BLACK WATER, nous observons un effet similaire :

En début de gazéification les groupes de domaines sont consommés préférentiellement, non pas en fonction de leur réactivité propre mais en fonction de leur accessibilité, c'est-à-dire d'abord les moyens et les grands domaines qui ménagent de grands pores et sont donc très accessibles, les petits domaines étant alors pratiquement inaccessibles.



Modèle qualitatif de la réactivité instantanée des différents types de microtexture.

A : début de conversion.

B et C : pour deux taux de conversion croissants.

... Réactivité "intrinsèque" (densité de sites actifs)

--- Accessibilité

— Réactivité instantanée.

FIGURE 38

A forte usure, la gazéification antérieure à largement ouvert la porosité et de fait l'effet de la diffusion des réactifs se trouve considérablement réduit si bien que les groupes de domaines se trouvent gazéifiés dans l'ordre de leur réactivité propre.

Pour les cokes autres que le BLACK WATER, il semble que le problème d'accessibilité soit moins flagrant mais on observe toujours une tendance à une consommation préférentielle des domaines moyens, en début de gazéification. Aussi, afin de mieux appréhender la question, il apparaît intéressant de suivre l'évolution de la consommation des différents groupes de domaines en faisant varier la température de gazéification c'est-à-dire les conditions d'accessibilité.

IV.2.2. Consommation préférentielle en fonction de la température :

Nous avons porté dans le Tableau 28 les répartitions de taille des domaines d'O.M., de la même manière que dans le Tableau 26, pour le coke de BLACK WATER à 850, 900 et 950°C .

A partir de ces données nous avons contruit le Tableau 29 qui, outre la présence relative des différents groupes de domaines et leurs consommations, donne les rapports de consommation entre les différentes températures.

A 900°C, l'usure réelle atteinte n'est que de 67 % alors qu'à 850 et 950°C elle est de 73 %, aussi avons nous corrigé les valeurs de consommation à 900°C en extrapolant à 73 % les courbes obtenues entre 25 et 67 %.

A partir des données du Tableau 29, nous avons tracé la Figure 39. Compte tenu de l'erreur de mesure, il apparaît que la consommation des petits domaines reste sensiblement la même sur tout l'intervalle de température considéré (850 à 950°C). L'augmentation de température accroît fortement la consommation des domaines moyens, corrélativement celle des grands domaines diminue. Il existe

Black Water 65%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	EP	1 - 3	4 - 8	9 - 10
850	11	6	7	2	1	2	6	10	21	33	175	24	21	54
900	8	11	5	5	2	1	6	9	27	26	144	24	23	53
950	12	3	1	1	1	1	2	7	7	60	167	21	12	67

TABLEAU 28 : REPARTITION DES TAILLES DES DOMAINES D'O.M. A DIFFERENTES TEMPERATURES DE GAZEIFICATION (BLACK WATER)

	Usure réelle %	Présence (%)			Consommation (%)		
		1 - 3	4 - 8	9 - 10	1 - 3	4 - 8	9 - 10
Brut	0	39	26	35	-	-	-
850	73	24	21	54	84	78	58
900	62 73*	24	23	53	77 90	66 78	42 49
950	73	21	12	67	86	87	48
900 850	(avec valeurs extrapolées)				1,07	1,00	0,84
950 900	(avec valeurs extrapolées)				0,96	1,12	0,98
950 850					1,02	1,12	0,83

* valeurs extrapolées

TABLEAU 29 : CONSOMMATION DES DOMAINES D'O.M. A DIFFERENTES TEMPERATURES DE GAZEIFICATION (BLACK WATER)

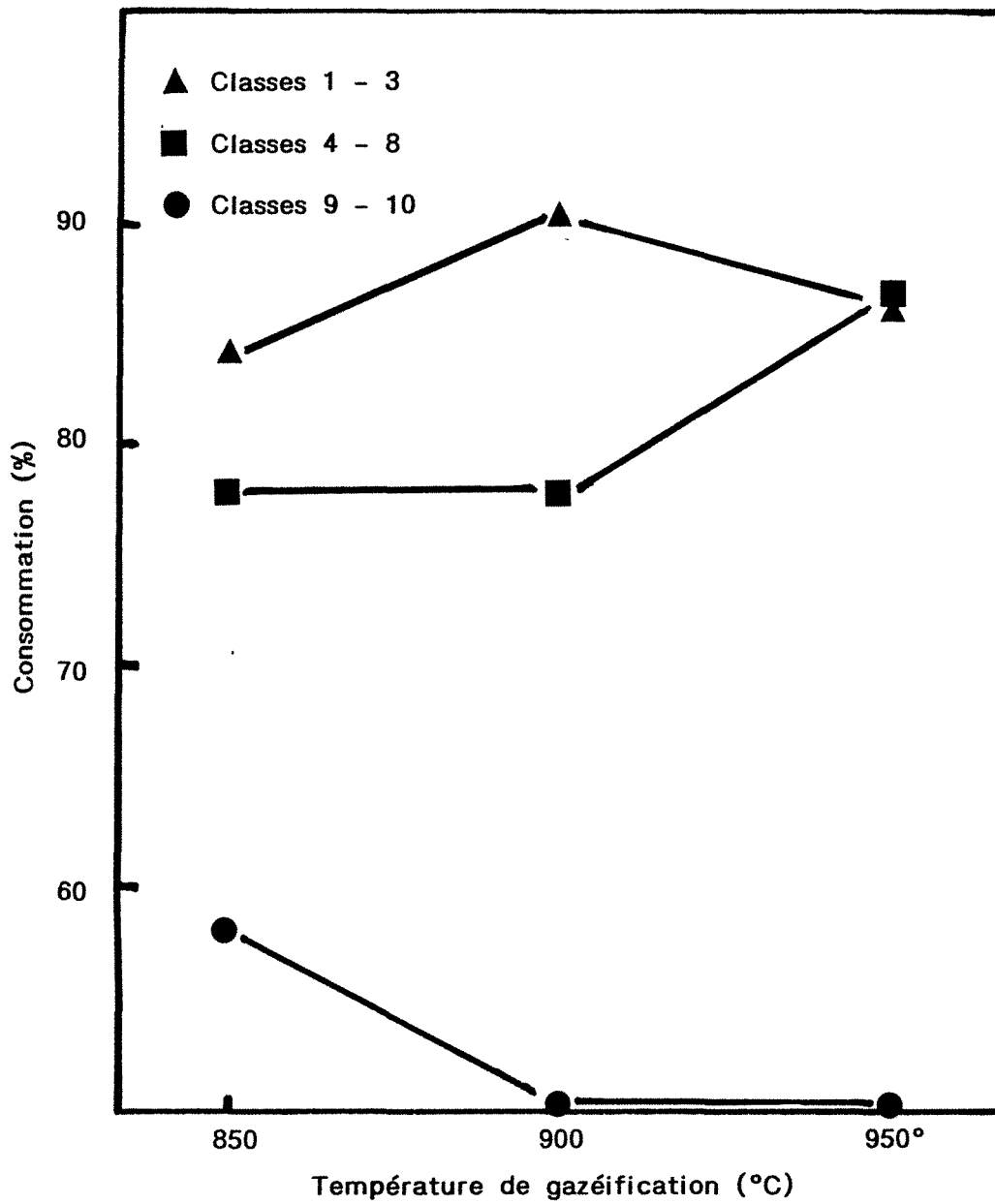


FIGURE 39 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE GAZEIFICATION SUR LA CONSOMMATION DES DOMAINES D'O.M. (BLACK WATER)

existe un décalage en température entre l'augmentation de consommation des domaines moyens et la diminution de celle des grands domaines ; cela provient du fait que les valeurs retenues ont été extrapolées. Selon toute vraisemblance la consommation des petits domaines a été légèrement sur-estimée et celle des domaines moyens légèrement sous-estimée

Quand la température de gazéification augmente, la vitesse de gazéification augmente également et la réaction est de plus en plus contrôlée par la diffusion. La gazéification des grands domaines, avec une faible densité de sites actifs, montre une augmentation moins importante que celle des petits domaines, leur contribution à la réaction diminue ; parallèlement l'accessibilité des petits domaines diminue. Le couplage de ces deux phénomènes induit une consommation préférentielle des domaines moyens.

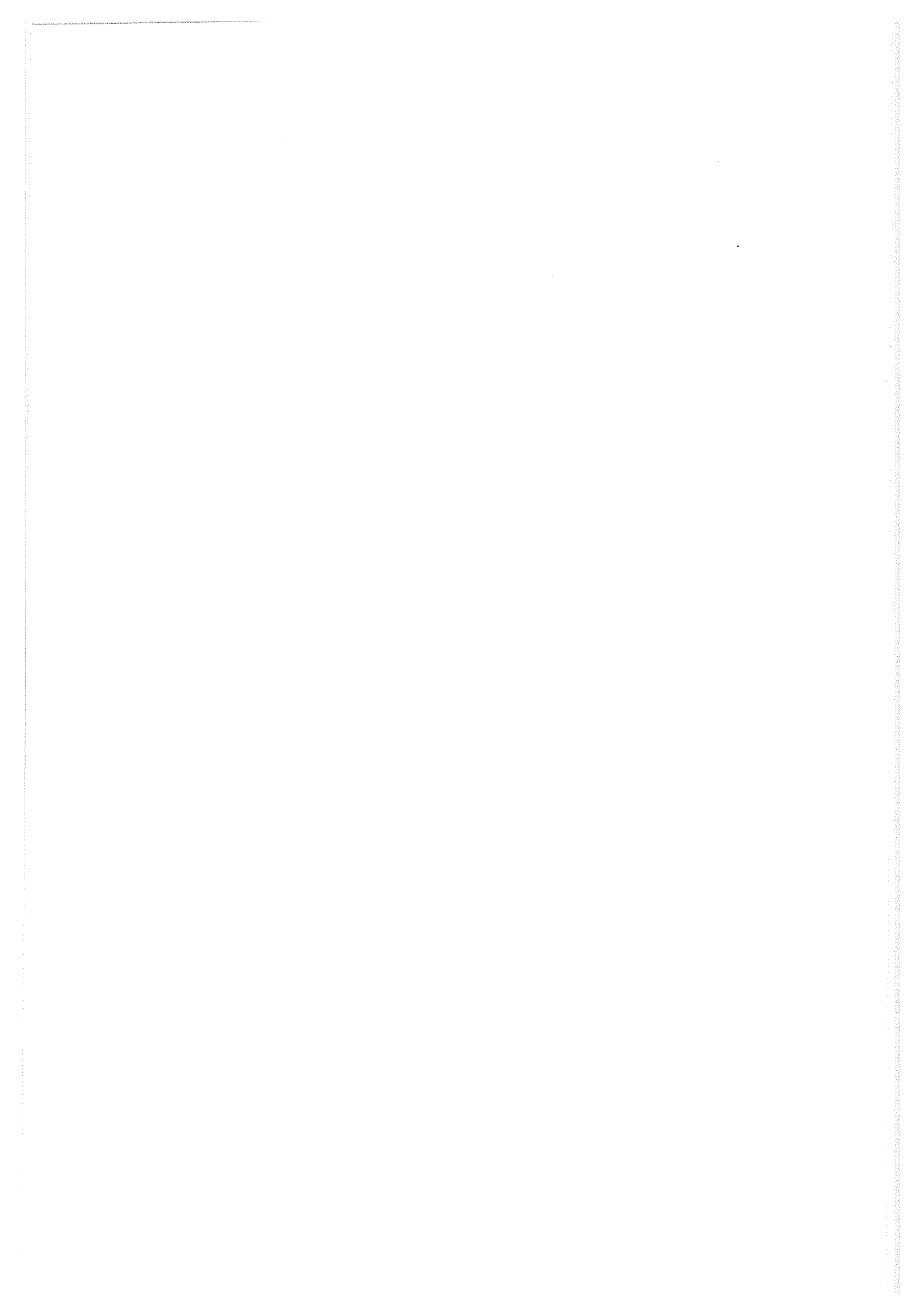
Ceci est très visible dans la fin du Tableau 29 où l'on voit que si entre 850 et 900°C la participation des petits et moyens domaines est sensiblement la même par contre entre 900 et 950°C la participation des domaines moyens devient prépondérante, compte tenu de ces conditions expérimentales DUVAL [2] a observé un phénomène similaire en vapogazéification.

* * *

Il apparaît que la microtexture des coques exprimée en terme de taille de domaine d'orientation moléculaire c'est-à-dire les diamètres de parois de pore permet de mieux comprendre leur carboxygaséification tout au moins dans les conditions expérimentales utilisées et en particulier dans le domaine de température 850 à 950 °C.

La seule connaissance de la microtexture, en terme de densité de sites actifs n'est pas suffisante pour prévoir la réactivité, en effet, la diffusion joue un rôle primordial et est, elle aussi sous la dépendance de la microtexture (cf Figure 35) et cela d'autant plus que le coke est plus réactif et que la température de gazéification est plus élevée.

Ainsi la prévision de la réactivité d'un coke nécessite la connaissance des caractéristiques du coke (facteurs intrinsèques) et des conditions expérimentales (facteurs extrinsèques).

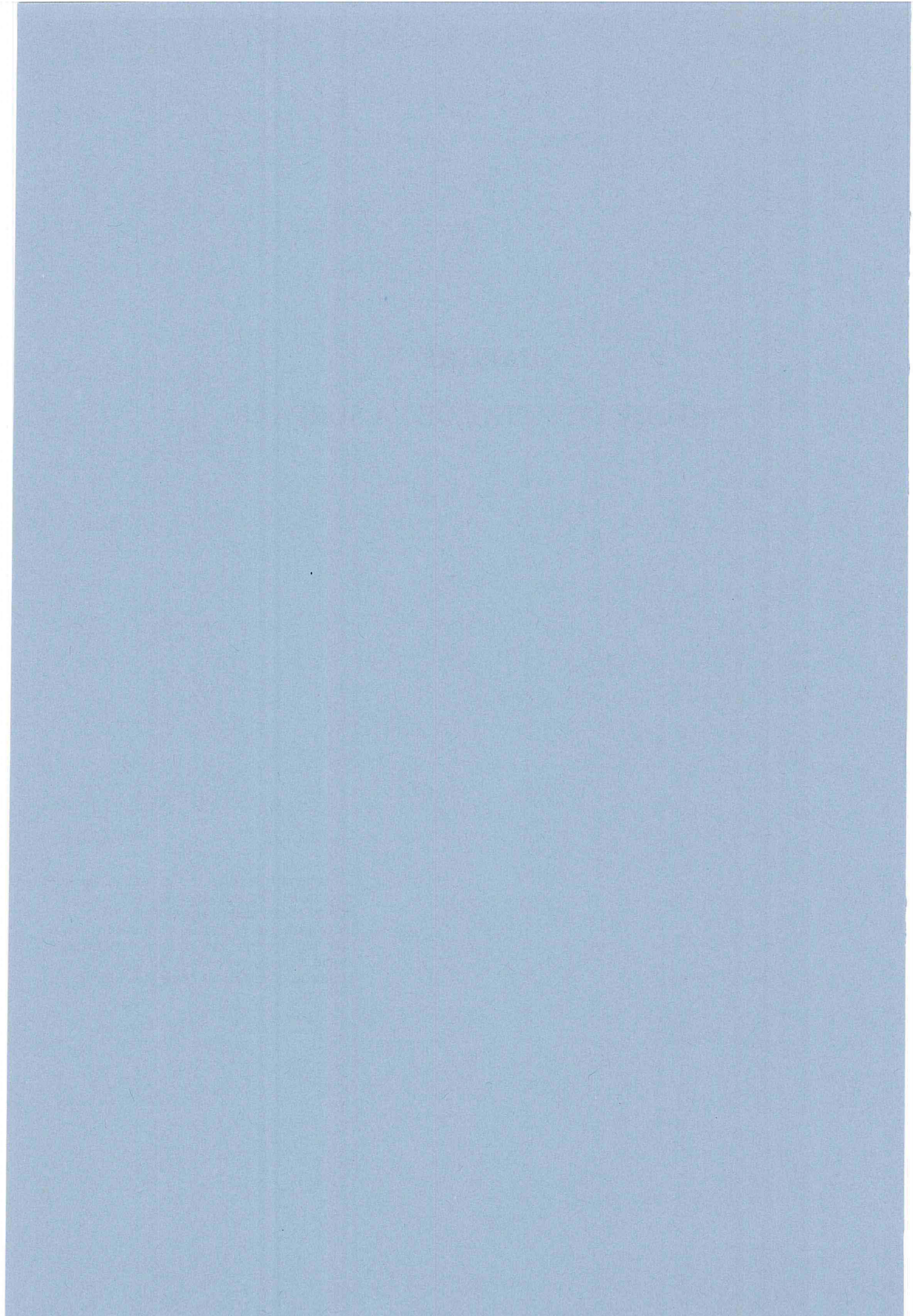


CHAPITRE V

ETUDE DE L'ETAT DE LA SURFACE

Est-il permis de parler d' "un certain" atome de carbone ? Pour le chimiste, la réponse est douteuse, car, jusqu'à aujourd'hui (1970), on ne connaît pas de techniques permettant de voir ou, en tout cas, d'isoler, un unique atome - mais aucun doute n'existe pour le narrateur, qui se dispose sans plus attendre à raconter.

Primo Levi



Chapître V :

ETUDE DE L'ETAT DE LA SURFACE

V.1. Bibliographie :

Comme nous l'avons vu la réactivité d'un coke dépend de l'étendue et de l'accessibilité de sa surface. Il faut également tenir compte de la réactivité propre de chaque élément de surface, de sa structure physique et chimique ainsi que de la présence, de l'état et de la dispersion d'impuretés qui peuvent avoir des effets catalytiques.

En effet, des études réalisées sur le graphite ont montré que les atomes de bordure étaient beaucoup plus réactifs que les atomes de plan (le rapport des vitesses est de l'ordre de plusieurs puissances de 10) [16, p. 304]. Cette grande réactivité des atomes de bordure ou sites actifs localisés à la surface des carbones, est due à la présence de valences résiduelles qui ont tendance à se saturer en donnant des groupements fonctionnels et des complexes de surface [66].

L'étude de l'état de la surface peut être effectuée en utilisant diverses méthodes dont le choix est basé, en partie, sur la finalité de l'étude. Suivant les auteurs, on parlera de groupements fonctionnels, de complexes de surface, d'oxydes de surface ou même de sites actifs.

Aussi, avant d'aller plus loin, il nous apparaît nécessaire de faire le point sur les méthodes d'étude des sites actifs.

L'oxygène se chimisorbe beaucoup plus rapidement que n'importe quel autre élément et les complexes "oxygène-carbone" ont une très grande influence sur la réactivité superficielle ; en particulier, AHMED et BACK [67] ont montré que, dans le cas des réactions carbone/oxygène, les complexes de surface jouaient un rôle d'intermédiaire et que leur présence, avant le début de la réaction, diminuait sensiblement la période d'induction de celle-ci. De plus, l'importance du concept de "sites actifs" a été montré [68] dans les réactions de gazéification qui nous intéressent particulièrement ; le nombre de sites actifs, dans la mesure où ils sont accessibles, serait un bon indice de la réaction et de la surface.

Ces complexes de surface ont aussi une grande importance dans le cas des fibres de carbone où leur nature et les concentrations à la surface déterminent les qualités des fibres et en particulier leurs caractéristiques d'adhésion vis-à-vis des résines [68-71]. Il est donc intéressant d'étudier qualitativement et quantitativement les complexes de surface c'est-à-dire la nature et la densité des sites actifs. Différentes techniques ont été mises en oeuvre. L'étude des sites actifs ou des groupes fonctionnels correspondants peut être effectuée en caractérisant :

- . La nature des liaisons carbone-hétéroatomes.
- . La nature des groupements fonctionnels eux-mêmes.
- . La stabilité thermique des groupements fonctionnels et des sites actifs eux-mêmes.

Ces études ont été conduites sur divers matériaux carbonés qui, comme les coques, sont formés pour la plupart à partir d'assemblages de feuillets aromatiques ou U.S.B. associés en parallèle pour former des domaines d'O.M.

V.1.2. Etude de la nature des liaisons carbone-hétéroatomes :

L'étude des liaisons carbone-hétéroatomes se fait essentiellement à l'aide de méthodes spectroscopiques. Celles-ci exploitent les informations apportées par les transferts d'énergie caractéristiques entre le rayonnement et la matière. Elles renseignent sur la nature et la concentration des éléments dans les matériaux solides. A un moindre degré, dans le domaine d'énergie concerné, elles apportent des données sur les liaisons entre atomes.

De part leur principe, certaines techniques sont particulièrement adaptées à l'étude de la surface externe du matériau ce qui est d'un intérêt primordial pour obtenir des renseignements sur les sites actifs ou les groupements superficiels. Un inconvénient de ces méthodes vient du fait que les cokes ont une surface interne très développée qui n'est pas accessible à ces moyens d'investigation ; on contourne la difficulté en broyant très finement le matériel mais cela risque d'altérer les propriétés initiales de la surface.

D'autres méthodes prennent en compte le matériau dans son ensemble et donc ne permettent pas l'étude exclusive de la surface.

La spectrométrie Infra-Rouge est envisagée en dernier et à part des autres méthodes sensibles à la surface, du fait de son utilisation particulièrement importante pour la caractérisation des sites actifs des carbonés.

V.1.2.1. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (S.I.M.S. : Secondary Ions Mass Spectroscopy) et Diffusion d'ions lents (I.S.S. : Ions Slow Scattering) :

En S.I.M.S., on mesure le spectre de masse des ions émis par le solide sous l'influence du bombardement d'un faisceau d'ions incidents, généralement

positifs. Si les ions primaires (incidents) sont suffisamment énergétiques ($E > 0,5 \text{ keV}$) ils délogent (effet appelé érosion ou pulvérisation) des *espèces ionisées* (atomes, molécules, agrégats), *caractéristiques des éléments* présents dans le solide.

Dans le cas de la I.S.S., on mesure l'énergie des ions qui ont été diffusés inélastiquement à la surface (les ions mesurés sont de même nature que les ions incidents). L'énergie avec laquelle l'ion incident sort de la surface est, pour une géométrie de diffusion donnée, caractéristique de la masse des atomes présents à la surface. Pour ces deux techniques la profondeur analysée est inférieure à 10 nm, c'est-à-dire que l'on procède à une investigation très sélective de la surface du matériau.

DRZAL [72] a appliqué ces deux techniques à l'analyse de la surface des fibres de carbone. En I.S.S., il a mis en évidence la présence d'oxygène (constituant des complexes de surface) et en S.I.M.S., il a observé des fragments organiques mais il n'a pu faire une analyse quantitative des spectres obtenus car, en S.I.M.S., la production d'ions secondaires dépend de l'environnement chimique de ceux-ci ; par contre, une comparaison qualitative peut être effectuée.

Dans l'étude des complexes de surface, ces deux méthodes ont un grand intérêt quand elles sont couplées à d'autres techniques comme par exemple la mesure de la chaleur isostérique et de l'entropie différentielle d'adsorption de Krypton ou de la thermodésorption.

*V.1.2.2. Analyse Chimique par Spectrométrie d'Electrons (E.S.C.A. :
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, appelé aussi
X.P.S. : X Photo electrons Spectroscopy :*

En E.S.C.A., on mesure l'énergie des électrons émis par le solide sous l'influence d'un bombardement de rayons X d'énergie donnée. Les photons incidents ionisent les niveaux profonds K, L (1s, 2s, 2p) et les électrons correspondants sont éjectés. L'énergie cinétique de ces électrons est caractéristique des éléments présents dans le solide (reliée directement à l'énergie de liaison). La profondeur analysée est inférieure à 10 nm et donc représentative de la surface du matériau.

PAPIRER [73] a utilisé l'E.S.C.A. pour suivre l'évolution de la surface d'un noir de carbone et d'un oxyde graphitique au cours de différents traitements (méthylation et hydrolyse). Cela a pu confirmer les hypothèses émises sur la structure de la surface, à partir d'autres méthodes comme l'acidimétrie ou la spectroscopie infra-rouge.

CLARK [74] a étudié différents échantillons de charbons et a montré en particulier la présence de liaisons C-H, C-O, C = O, COOH, par contre, il n'a pu faire de distinction sur la liaison aliphatique ou aromatique C-H ainsi que sur l'environnement primaire, secondaire ou tertiaire du carbone.

De plus, les pics observés sur les spectres après déconvolution sont fréquemment dus à la contribution de plusieurs types de groupements fonctionnels ; par exemple, le pic centré sur 286,5 eV serait dû à des groupements hydroxyles, éthers, peroxydes et hydroperoxydes.

Aussi, L'E.S.C.A. peut être utilisé comme un outil analytique semi-quantitatif et peut donner des informations sur les liaisons chimiques existantes sur la surface oxydée.

A côté des méthodes précédentes dont l'investigation concerne une couche superficielle, d'autres étudient l'ensemble de la masse du matériau.

V.1.2.3. Diffraction des rayons X :

Il est possible, à partir du spectre de diffraction X de coke, de déterminer le paramètre de DEBYE (Beff.). Ce paramètre est calculé sur la base d'une courbe tracée à partir de l'intensité des raies de diffraction des plans 001 ($l = 2, 4, 6, \dots$) et de $\sin^2 \Theta / \lambda^2$ (Θ angle de BRAGG, λ longueur d'onde incidente du rayonnement X). INAGAKI a montré [75] que Beff dépend de l'espacement des plans graphitiques et qu'il décroît avec une augmentation de la température de traitement thermique de l'échantillon ce qui peut être interprété comme une diminution du nombre de défauts dans les plans graphitiques. Ultérieurement, NAKAMIZO [76] a mis en évidence que Beff pourrait être utilisé comme paramètre de caractérisation des cokes.

V.1.2.4. Magnétorésistance :

La magnétorésistance est mesurée à la température de l'azote liquide et à 10 kG en faisant tourner le champ magnétique suivant deux modes [77, 16, Tome I, p. 405]. Une importante magnétorésistance transversale a été observée sur différents matériaux graphités [78-80] ceci est dû à un quasi-équilibre entre les concentrations d'électrons et de trous. Les défauts dans le réseau graphitique affectent le phénomène de déplacement des électrons de deux manières, en produisant des centres dispersés ainsi que des pièges à électrons qui diminuent le niveau de Fermi. Ces deux effets réduisent la magnétorésistance transversale [81].

NAKAMIZO et al. [76] ont étudié la magnéto-résistance de coke en prenant la valeur maximale, $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$. Ils ont relié l'évolution de $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ à celle du nombre de défauts du réseau carboné, la valeur de $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ augmente avec la perfection du réseau. Aussi, $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ est un paramètre très sensible pour la caractérisation de la graphitisation. Par contre, l'utilisation de la magnéto-résistance semble mal adaptée à la caractérisation des cokes industriels.

V.1.2.5. Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) :

La base de cette technique consiste à mettre en résonance un champ haute fréquence avec les noyaux d'un matériau placé dans un champ magnétique externe. Seuls, les noyaux de spin non nul comme ^{13}C , ^1H ,... peuvent être analysés. Quand il y a résonance la haute fréquence est absorbée et donc le spectre R.M.N. consiste à tracer le taux d'absorption en fonction de la fréquence. Ce spectre donne des informations sur l'environnement des atomes.

L'équipe de PAINTER [82] a appliqué cette technique à l'étude de vitrinites provenant de charbons de différents rangs. A partir du spectre R.M.N. du ^{13}C , ils ont déterminé le facteur d'aromaticité (fa) et ont observé une variation quasi linéaire entre fa et le pourcentage de carbone de l'échantillon. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Spectroscopie Infra-Rouge par Transformée Fourier (F.T.I.R.). Pour les échantillons étudiés, les concentrations en groupements carbonyles et carboxyles sont négligeables mais une concentration importante de ces groupements peut modifier notablement les spectres R.M.N.

*V.1.2.6. Résonance Paramagnétique de l'Electron (R.P.E. ou E.S.R. :
Electron Spin Resonance) :*

La R.P.E. utilise le phénomène de résonance résultant d'un moment magnétique produit par le spin d'électrons non appariés quand ils sont présents dans des radicaux libres ; le principe de la R.P.E. est similaire à celui de la R.M.N.

En 1966, LANG et al. [83] ont comparé l'allure des courbes de dégazage de CO et CO₂. BLAYDEN [84] a montré, dans le cas de réaction de sulfuration de carbone, que le taux de spins diminuait avec la sulfuration et il a tout lieu de penser que cette baisse du taux de spin est attribuable à une chimisorption, ce qui est similaire aux constatations de LANG.

De son côté ROZWADOWSKI [85] a observé le même type de phénomène c'est-à-dire que le taux de spin diminue lors de l'adsorption d'un alcool. Par contre, il n'a pu trouver de corrélation entre la concentration de spins libres et la concentration de groupes fonctionnels de surface.

V.1.2.7. Spectroscopie RAMAN :

Quand un faisceau lumineux traverse un milieu, une certaine quantité est absorbée, une autre est transmise et une partie est diffusée. La plupart de la lumière est diffusée sans modification de la longueur d'onde (diffusion de RAYLEIGH) mais une petite quantité l'est avec un changement de longueur d'onde. Si la lumière incidente est monochromatique, le spectre de diffusion présentera un certain nombre de longueurs d'onde décalées par rapport à la longueur d'onde originale. Cet effet a été observé pour la première fois par C.V. RAMAN et K.S. KRISHNAN en 1928.

NAKAMIZO [76] a étudié l'évolution des raies RAMAN centrées sur 1580 et 1360 cm^{-1} pour des échantillons de cokes graphités. Ces raies sont dues aux atomes mobiles de carbone dans le plan graphitique [86]. Il a été montré que l'intensité de la raie centrée sur 1360 cm^{-1} diminuait quand la température de traitement du coke augmentait (il en est de même pour le nombre de défauts dans les plans graphitiques) ; par contre, cette raie ne dépend pas du type de défaut. L'auteur en est venu à la conclusion que le rapport R des intensités des raies 1580 (vibration C-C dans une structure aromatique) et 1360 cm^{-1} ("défauts") pourrait être utilisé comme paramètre de caractérisation des cokes, ce rapport n'est jamais inférieur à 0,2 et dépend du nombre de défauts dans les plans graphitiques. Ceci est valable pour les échantillons que NAKAMIZO a étudié. Pour des graphites purs, ROUZAUD [87] a montré que la raie centrée sur 1360 cm^{-1} disparaissait, dans ce cas on ne peut plus calculer le rapport R.

Par contre, MOCHIDA [88] a comparé le rapport R obtenu par spectroscopie RAMAN et la carboxyréactivité à 1473 K de différents cokes. Il n'a pu ainsi mettre en évidence une relation entre la réactivité et la structure du coke mesurée en RAMAN. Il attribue cela à la présence d'impuretés minérales qui d'une part, au cours de la cokéfaction, modifieraient la texture du coke en affectant la croissance et la coalescence de la mésophase en jouant le rôle de germe de graphitisation, et d'autre part, auraient un rôle catalytique lors de la gazéification.

Nous pouvons cependant remarquer qu'à la température utilisée par les auteurs pour déterminer la carboxyréactivité, la réaction $\text{C} + \text{CO}_2$ est suffisamment rapide pour que l'on soit en régime diffusionnel. La vitesse de réaction mesurée ne dépend plus alors de la structure même du carbone mais essentiellement de la cinétique physique.

V.1.2.8. Spectroscopie infra-rouge (I.R.S. : Infra Red Spectroscopy) :

La spectroscopie infra-rouge est basée sur l'absorption sélective d'un rayonnement IR par un corps. Dans le cas des carbonnes, toutes choses égales par ailleurs, l'absorption augmente avec la température de traitement thermique subi par l'échantillon [89]. Cela montre la difficulté de réaliser des mesures I.R.S. sur des matériaux comme des cokes où la forte absorption nécessite un broyage très fin qui peut modifier l'état de la surface. Pour éviter ces perturbations, au Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle, des essais ont été menés en opérant par réflexions internes et multiples [90], par ailleurs, ZAWADZKI [91] a utilisé un film de carbone déposé sur la surface d'une cellule et a étudié l'évolution du spectre I.R. après différents traitements de la surface par un agent oxydant, ceci afin d'obtenir un modèle pour l'étude de la surface des carbonnes. Il a montré [92] qu'un accroissement du degré d'oxydation conduit à une variation de densité des différents groupements fonctionnels de surface mais aussi, ce qui est très important, conduit à un changement de leurs caractères chimiques.

Un des problèmes majeurs en I.R.S. est d'interpréter les différentes bandes d'absorption car les divers groupements fonctionnels ne peuvent être totalement assimilés à des fonctions de la chimie organique classique [93]. Des tentatives de classification ont été effectuées. VARMA et al. [94] ont interprété ces bandes d'absorption en terme de résonance de FERMI et ont établi une classification, après une étude sur des fibres de carbone ex PAN oxydées.

Aussi, afin d'accroître les possibilités d'analyse en I.R.S., la spectroscopie F.T.I.R. (Fourier Transform Infra Red) a été développée. Ici on a remplacé le système de "diffraction" conventionnel par un interféromètre donnant un interférogramme qui est converti en spectre de fréquence en appliquant une transformée de FOURIER ; elle permet d'accroître entre autre la sensibilité et la séparation sur le nombre d'ondes. Cette méthode a été appliquée avec

succès pour la caractérisation des charbons [95]. O'REILLY et MOSHER [96] ont utilisé cette méthode pour déterminer le type et la quantité des groupements fonctionnels sur des noirs de carbone. De plus, ils ont reconstitué le spectre d'un noir par la sommation de différents spectres de groupes fonctionnels bien déterminés ce qui permet d'avancer dans l'interprétation des spectres I.R. De son côté, STARSINIC [97] a appliqué le F.T.I.R. à l'étude de coke de SARAN à différents taux d'usure et a montré que l'intensité de la bande 1720 cm^{-1} (attribuée à C = O) variait linéairement avec l'usure.

LOW et MONTERRA [98] ont développé une nouvelle technique I.R.-P.D.S. (I.R. Photothermal beam Deflection Spectroscopy) dont le principe consiste à comparer avec un faisceau laser de référence (1), la déviation d'un faisceau laser (2) rasant une surface illuminée par un faisceau I.R. monochromatique. Le faisceau I.R. réchauffe la surface et crée une zone chaude où passe le faisceau laser (2). La zone chaude a un indice de réfraction différent et induit une déflexion du faisceau (2). Cette déflexion, grâce à un système électronique est converti en un spectre. Cette technique est très intéressante car elle permet d'analyser des échantillons ayant une forte absorption I.R. et permet d'effectuer les analyses dans des conditions contrôlées afin d'éviter toutes contaminations extérieures.

V.1.3. Etude de la nature des groupements fonctionnels :

Les méthodes d'étude des groupements fonctionnels sont celles qui s'apparentent le plus à la chimie organique classique où l'on dose certaines fonctions à l'aide de réactifs.

Le cas de l'adsorption et de la calorimétrie est un peu particulier et s'éloigne de la chimie organique classique. Malgré tout ce sont les groupements fonctionnels eux-mêmes qui sont étudiés.

V.1.3.1. Analyse fonctionnelle :

De nombreuses réactions chimiques ont été employées pour identifier et tenter de quantifier les principaux groupements fonctionnels des carbones. DONNET [99] a publié une mise au point récapitulative des différentes réactions qui ont été mises en jeu afin de caractériser en particulier les groupements carboxyliques, hydroxyliques, quinoniques et lactoniques.

Ce type de dosage chimique a été le plus souvent effectué sur des noirs de carbone en suspension [90, 100-103]. On peut constater que de nombreuses réactions (Cf. Tableaux récapitulatifs [99]) ne sont pas spécifiques de telle ou telle fonction chimique c'est pourquoi les dosages ont dû faire appel à la comparaison des résultats de différentes expériences. De tels travaux ont fourni la preuve irréfutable de l'existence de ces groupements fonctionnels. L'aspect quantitatif est beaucoup moins certain. De tels dosages chimiques n'ont parfois pas conduit à des résultats comparables ou ont conduit à des quantités telles des groupements oxygénés, qu'elles ne rendent pas compte de tout l'oxygène combiné [104, 105]. Les groupements superficiels ne se comportent pas rigoureusement de la même façon vis-à-vis de réactifs chimiques que, les mêmes fonctions présentes dans une solution organique. Ils sont généralement présents en faible quantité ; de plus il y a possibilité d'association entre groupements adjacents (type liaison hydrogène) et intervention de l'encombrement stérique. Il s'agit de réactions hétérogènes ; il y aurait aussi à considérer l'influence de la diffusion du réactif vers la surface du carbone. Ainsi, d'après BOEHM [106], les groupements superficiels, présents sur les carbones ne sauraient réagir que lentement et incomplètement.

Cependant, BANSAL et al. [107] ont trouvé une très bonne relation entre les quantités de CO₂ désorbé à 1200°C et l'acidité de surface déterminée par titrage à l'aide d'une solution de Na OH sur des coques de polymères.

V.1.3.2 Traceurs radioactifs :

Afin de caractériser les groupements hydrolysables, PAPIRER [73] a méthylé la surface de noirs de carbone par du méthanol radioactif (¹⁴CH₃OH) et mesuré la radioactivité de l'échantillon puis il a comparé les résultats obtenus par neutralisation avec Na OH ; les résultats sont concordants tant que l'on considère les groupements carboxyliques. PAPIRER a également effectué sur un noir de carbone l'échange isotopique de l'hydrogène de surface par du tritium [108] et de cette manière a déterminé la quantité d'hydrogène lié sur les couches graphitiques, à la périphérie des cycles aromatiques. RAO [109] a tenté de caractériser l'activité de surface de carbones, en l'absence de gazéification, en utilisant l'échange isotopique de l'oxygène dans CO₂ sur un graphite naturel entre 30 et 500°C. Il a constaté que cette méthode ne permettait pas de caractériser l'activité des sites carbonés à cause des perturbations importantes dues à la présence des impuretés inorganiques.

V.1.3.3. Adsorption et calorimétrie :

a) Réactifs liquides :

L'adsorption en solution a été utilisée par différents auteurs pour la caractérisation de la surface des carbones. BROOKS et al. [69] ont étudié l'adsorption, sur des fibres de carbone brutes et oxydées, de solutions ioniques aqueuses (Na OH, Li OH, Chlorure de bleu de méthylène...). Leur première

constatation est que la densité des sites anioniques d'adsorption sur les fibres non traitées est compatible avec la concentration des carbones de bordure estimée à partir de données cristallographiques.

BANSAL et DHAMI [110] ont utilisé un mélange méthanol-benzène sur des cokes de sucre et de P.V.C. contenant des taux variables d'oxygène. Ils ont observé une adsorption spécifique du méthanol sur les sites oxygénés où il serait lié par des forces chimiques ou quasi-chimiques impliquant un pont hydrogène.

De la même manière, PURI et al. [111] ont effectué l'adsorption de bromure en solution dans du tétrachlorure de carbone, sur des noirs de carbone et sur un coke de saccharose. Une chimisorption de bromure a été mise en évidence sur les sites insaturés mais il est difficile d'utiliser cette détermination car une partie du bromure chimisorbé est piégée dans certains pores, une énergie d'activation est alors nécessaire pour qu'elle diffuse hors du système.

D'autres solutions ont été utilisées par différents auteurs [112-114]. Ceux-ci ont mis en évidence une adsorption sélective d'un des constituants de la solution suivant l'état de la surface, en particulier de son acidité due à la présence plus ou moins importante de groupes oxygénés [113]. De plus, le solvant peut avoir également une influence sur cette adsorption [113-114].

D'autres auteurs [115-119] ont utilisé le fait que l'adsorption est un phénomène exothermique pour étudier les groupements fonctionnels.

L'équipe de HAGIWARA s'est intéressée à la chaleur de mouillage de noirs de carbone dans différents liquides. Dans un premier temps, [115] ils ont déduit de leurs mesures l'intensité du champ électrostatique de la surface et on mis en

évidence la présence de groupes carboxyliques. Dans un deuxième temps, [116] ils ont montré que la chaleur de mouillage de noirs de carbone dans l'éthanol et le n-butanol, augmentait linéairement avec la quantité d'hydrogène actif présent sur la surface.

RAND et ROBINSON [117] ont utilisé la microcalorimétrie à flux et ont observé que l'adsorption sur des films de carbone ex-P.A.N., de n-butylamine était très forte, partiellement irréversible et augmentait après oxydation. Les aires des pics exothermiques de l'adsorption réversible et irréversible ont été mesurées et ces résultats sont considérés comme étant une méthode semi-quantitative pour estimer l'acidité de surface.

b) Réactifs gazeux :

En 1964, GRIFFITHS et al. [120] ont mesuré la chaleur d'adsorption de N_2 à 77 K sur des carbones graphitiques à de faibles taux de recouvrement de la surface de manière à être à même de déterminer l'étendue de la surface hétérogène et donc quantifier indirectement la quantité de sites actifs. Ils ont montré que pour deux des trois échantillons étudiés la chaleur d'adsorption augmentait notablement après oxydation ; le troisième échantillon, moins homogène que les deux précédents, était moins affecté.

L'équipe de PURI [121] s'est intéressé à l'adsorption de benzène sur des noirs de carbone diversement oxydés. L'adsorption de benzène à 35°C est préférentielle sur les sites donnant du CO en thermodésorption alors que ceux qui donnent du CO_2 inhiberaient la sorption. De plus, ils ont montré qu'il existait des problèmes d'accessibilité dans la microporosité pour des molécules de cyclohexane comparables en dimensions à celles du benzène.

L'équipe de BANSAL [122] a observé que l'adsorption d'eau à 35°C sous basse pression relative ($P/P_0 < 0,5$) est déterminée par la présence de groupements fonctionnels oxygénés. Ceux-ci jouent un rôle de centre d'adsorption hydrophile par la formation d'un pont hydrogène.

V.1.3.4. Méthodes électrochimiques :

a) Polarographie :

En polarographie, on réalise l'oxydation ou la réduction sur une électrode dite indicatrice, la deuxième électrode est en général à potentiel fixe. On relève les courbes $i = f(v)$. Le courant d'électrolyse est proportionnel à la concentration des espèces oxydées ou réduites, il est limité par la diffusion du réactif dans le matériau et seulement une partie de celui-ci est électrolysé.

L'analyse polarographique de noirs de carbone en suspension a été menée par différents auteurs [123-126]. HALLUM et DRUSHEL [123] ont analysé des noirs de carbone en suspension non agitée dans une solution de diméthyl-formamide. Des demi-vagues de potentiel sont apparues à la cathode, correspondant à la réduction des quinones ; des demi-vagues de potentiel sont apparues à l'anode, correspondant à l'oxydation des hydroquinones. Ces deux vagues disparaissent lorsque les noirs de carbone sont préalablement chauffés à 1950°C.

Des polarogrammes de même types ont été reproduits par DONNET et HENRICH [124] sur des noirs de carbones oxydés. JOMES et KAYES [125] utilisant des suspensions agitées de carbone activé, dans des solutions de K Cl ont obtenu des résultats similaires.

Par ailleurs, ces résultats ont été contreversés par GIVEN et HILL [126] : ils n'ont pu retrouver les résultats de HALLUM et DRUSHEL et ont donc émis des réserves vis-à-vis des méthodes électrochimiques (polarographie et électrolyse à potentiel contrôlé).

b) Voltamétrie :

C'est une méthode potentiométrique qui consiste à appliquer à l'électrode une tension qui varie linéairement avec le temps. La difficulté, dans ce type de mesure électrochimique, est de compacter le carbone afin de constituer une électrode fiable. De nombreuses configurations d'électrode ont été réalisées avec des carbones pyrolytiques, des fibres de carbone [127] et des poudres... Ces types d'expériences ont montré la présence d'espèces repérables par les pics d'intensités sur les courbes. Ces espèces ont été généralement identifiées comme des groupements quinoniques. Toutefois, les déterminations quantitatives de ces espèces sont rendues difficiles par la mauvaise définition de la structure exacte de l'électrode (porosité, configuration...).

De tels dosages par voltampérométrie et coulométrie ont également été effectués au Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle [128-130].

BLURTON [131] a étudié la courbe intensité-potentiel d'une électrode à faible porosité dans une solution H_2SO_4 , 1N saturée en N_2 . Il a observé un maximum de 3 pics, dépendants des conditions expérimentales. Il a proposé que ces pics traduisent l'oxydation et la réduction du système quinone-hydroquinone dans les différents environnements de la surface de l'électrode de graphite.

EPSTEIN et al. [132] ont aussi étudié de cette manière le comportement d'une électrode en graphite pyrolytique dans H_2SO_4 , 1N. KINOSHITA et BETT [133] ont appliqué cette technique à des noirs de carbone qui étaient portés à différents degrés de graphitisation et d'oxydation ; leurs électrodes étaient constituées de noirs de carbone assemblés à l'aide de téflon. Ils se sont beaucoup plus intéressés à l'influence des traitements de graphitisation et d'oxydation sur la quantité de groupements superficiels qu'à l'identification de ceux-ci. Comme on pourrait s'y attendre les différents traitements d'oxydation impliquent une croissance de la quantité d'oxydes de surface alors que les traitements thermiques, qui font accroître le degré de graphitisation, impliquent une décroissance.

c) Potentiométrie :

De nombreux dosages potentiométriques ont été entrepris sur des noirs de carbone en suspension. C'est ainsi qu'une équipe japonaise [134] a étudié l'acidité de surface de noirs de carbone par titration automatique potentiométrique. Elle a mis en évidence deux types d'acides :

- . des acides forts ($2 < PKa < 7$) ;
- . des acides faibles ($7 < PKa < 11$).

Les acides forts ont été assimilés à des groupements carboxyliques et les faibles à des groupements phénoliques. Il a été remarqué que l'oxydation par HNO_3 produisait une très importante densité de groupements acides, que celle par H_2O_2 engendrait surtout des acides faibles tandis que celle par un courant d'air chaud, produisait des acides forts avec une très grande augmentation de l'aire spécifique des carbones.

Ces mêmes auteurs se sont aussi intéressés aux groupements quinoniques [135]. Ils ont réduit, en milieu aqueux, des noirs de carbone avec un excès de NaBH_4 puis les ont titrés en retour avec I_2 par potentiométrie. De telles expériences ont mis en évidence l'existence de deux types de groupements réductibles, les uns réversibles, les autres irréversibles. Les premiers ont été indentifiés comme des quinones, les autres comme des groupements de type aldéhydes, cétones, lactones. On voit que ce type d'analyse est intéressant puisqu'il permet d'atteindre à la fois la quantité totale des groupements réductibles et plus spécifiquement celle des groupements quinoniques.

V.1.4. Etude de la stabilité des groupements fonctionnels et des sites eux-mêmes :

Les méthodes utilisées dans ce cas permettent l'étude directe des sites actifs. Le dégazage à différentes températures des groupements fonctionnels présents initialement libère les sites actifs qui peuvent alors être étudiés par adsorption de différentes molécules. L'étude du dégazage (thermodésorption) permet de déterminer la stabilité des groupements fonctionnels qui dépend de l'énergie des sites sur lesquels ils sont fixés.

La combinaison d'un dégazage plus ou moins prononcé et d'une adsorption rend possible une étude sélective des différents sites.

V.1.4.1. Adsorption d'hydrocarbures :

GROSZEK [118] a utilisé la méthode calorimétrique pour déterminer la proportion des sites non polaires (correspondant aux plans graphitiques) et des sites polaires (correspondant aux atomes de bordure généralement combinés à de l'oxygène et formant des groupements fonctionnels) par adsorption de

n-dotriacontane (sites non polaires) et de n-butanol (sites polaires) en solution dans du n-heptane après dégazage à 950°C. Il a étudié ainsi [119] une gamme variée de carbones (graphites, noirs de carbone, charbons activés, charbons et cokes). Sur un noir de carbone, il a observé une augmentation de la concentration des sites polaires lors d'une gazéification ; la concentration des sites polaires ainsi mesurée étant identique à celle mesurée par chimisorption d'oxygène. Par contre, il existe, sur des carbones poreux, un problème d'accessibilité de la surface à ce type d'adsorbats.

V.1.4.2. Adsorption de NH₃ :

Afin de caractériser différents groupements fonctionnels, de nombreuses études [90, 136-140] ont été menées par M. BASTICK et ses collaborateurs, au Laboratoire, en particulier par adsorption de NH₃. Celle-ci était notamment suivie par microcalorimétrie qui est une méthode très sensible puisque son seuil de détection se situe aux environs de 10⁻⁸ mole de NH₃ fixée. Ces travaux ont été conduits sur des matériaux dégazés à 150, 350, 600 et 900°C ce qui permet une étude sélective des groupements fonctionnels.

Un intérêt particulier a été porté au dosage des fonctions carboxyliques en mesurant la chaleur différentielle d'adsorption de NH₃ sur des noirs de carbone. On a mis en évidence une adsorption réversible et une adsorption irréversible. L'adsorption irréversible est due à la formation de sels d'ammonium par réaction sur les groupements carboxyliques de surface. Par élévation de température, le sel d'ammonium se décompose en amide puis en nitrile en libérant de l'eau. La détermination des quantités de NH₃ fixées et d'H₂O libérées constitue une méthode de dosage des carboxyles. De plus la diminution de l'adsorption de NH₃ après traitement de l'échantillon au

diazométhane permet le dosage des groupements hydroxyles. Par ailleurs, la fixation réversible de NH_3 se fait sur des sites moins énergétiques de nature différente. La chaleur différentielle d'adsorption ne varie pratiquement pas avec le taux de recouvrement ; la distribution énergétique de ces sites est donc sensiblement uniforme. Dans cette hypothèse, on peut alors en mesurant la chaleur dégagée, en déterminer la densité superficielle. Une méthode analogue a été appliquée aux fibres de carbone [140]. Il s'agissait d'étudier les modifications des propriétés de surface de ces fibres après différents traitements (oxydation par O_2 dilué et CO_2 pur, dégazage, adsorption de NH_3 suivie par microcalorimétrie). Vu la faible surface des fibres et la faible densité des groupements superficiels, seule cette méthode a pu être utilisée et a permis de faire la part de l'adsorption réversible et irréversible.

V.1.4.3. Thermodésorption programmée des complexes de surface :

Les groupements fonctionnels ou complexes de surface correspondent à la fixation de l'oxygène sur les sites actifs, il paraît donc intéressant de suivre l'adsorption et la désorption de l'oxygène sur les carbones [138]. La thermodésorption programmée est à même de fournir des indications sur les énergies de fixation de l'oxygène sur les sites.

A partir de la T.P.D. (Thermal Programmed Desorption), des complexes de surface, LAINE et Al. [141] a estimé la surface active, c'est-à-dire la surface constituée d'atomes de bordure (chaque atome étant considéré comme occupant une surface de $0,083 \text{ nm}^2$). Les produits de désorption sont essentiellement du CO et du CO_2 et ils sont convertis en concentration équivalente d'atome d'oxygène ; l'hypothèse est faite que chaque atome de bordure est associé à un atome d'oxygène, ainsi peut-on déterminer la surface active (A.S.A.) (Active Surface Area).

De leur côté, PURI et BANSAL [142], travaillant sur des noirs, ont montré qu'une quantité importante de l'oxygène total désorbé était désorbé sous forme d'H₂O entre 200 et 500°C. Ils ont mis en évidence une relation entre les quantités d'oxygène désorbé sous forme de CO et sous forme de CO₂ et la surface B.E.T. (N₂, 77K) de leur échantillon ; par contre, il n'existe pas de relation similaire avec H₂O. Ils ont aussi montré que l'oxygène désorbé correspondait pratiquement à la totalité de l'oxygène contenu dans l'échantillon. Ce résultat obtenu sur des noirs a été confirmé ultérieurement [143].

RAND et ROBINSON [70], en prenant la même hypothèse que LAINE (un atome d'oxygène fixé par atome de carbone actif correspondant à une surface 0,083 nm², ont mesuré la surface active (A.S.A.) par chimisorption d'O₂ à 34°C sur des échantillons dégazés à 950°C, la chimisorption étant suivie par gravimétrie. Ils ont mis en évidence qu'une oxydation préalable des échantillons augmentait de manière notable l'A.S.A.

Différentes équipes ont étudié l'adsorption d'eau après dégazage préalable à 950°C. X. DUVAL et al. [144] ont travaillé sur la thermodésorption des complexes de surface formés par action de la vapeur d'eau et ont montré que les produits de désorption qui étaient composés exclusivement de CO et d'H₂O pouvaient servir à quantifier la concentration en sites actifs.

D'autres auteurs [68, 114, 145] ont comparé la réactivité de noirs et leur A.S.A. (déterminée par T.P.D. des oxydes de surface et mesure des concentrations en CO et CO₂ sur des échantillons préalablement dégazés puis soumis à une chimisorption d'O₂ dans des conditions données). Ces deux

équipes sont arrivées à la même conclusion, c'est-à-dire que la réactivité est directement reliée à l'A.S.A., elle-même étant une mesure du nombre de sites actifs présents à la surface des échantillons. Plus récemment, AHMED et BACK [67] ont montré que les complexes de surface (ou sites actifs), déterminés comme A.S.A., jouaient le rôle d'intermédiaires dans les réactions de gazéification ce qui confirme la relation réactivité/A.S.A.

En utilisant la même technique, d'autres auteurs se sont intéressés non à la quantité de sites actifs mais à leurs types. MAGNE et DUVAL [146] ont mis en évidence quatre types de sites : deux, A et B, étant formés d'atomes de carbone peu liés au réseau et provenant des différents traitements subis par l'échantillon, les deux autres, C et D, étant formés d'atomes de bordure normalement liés au réseau. Les sites C se forment par oxydation seulement à des températures inférieures à 950°C et correspondent à une configuration cristallographique en "bateau", tandis que les sites D se forment par oxydation à des températures supérieures à 950°C et correspondent à une configuration cristallographique en "zig-zag". De leur côté, TREMBLAY et al. [147] n'ont trouvé que deux types de sites actifs mais ils ont montré que l'énergie de ces sites est fonction du recouvrement de la surface totale et que seule la T.P.D. linéaire permet l'analyse énergétique des complexes.

Au laboratoire, la formation, la décomposition et la régénération des oxydes de surface d'un noir de carbone ont été étudiés par une méthode proche de la T.P.D. [56].

* * *

Les méthodes précédentes se complètent ; si les résultats se recoupent assez souvent [137], ils sont parfois difficiles à comparer.

L'étude des liaisons carbone-hétéroatomes effectuées essentiellement à l'aide de techniques spectroscopiques permet d'accéder à des informations qualitatives ou semi-quantitatives sur l'état de la surface. La spectrométrie Infra-Rouge a été très utilisée et a donné un grand nombre de renseignements sur la nature des sites.

L'étude des groupements fonctionnels s'apparente généralement aux méthodes de dosage de la chimie organique. Elle fournit des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur l'état de la surface. Les techniques de dosage à l'aide de réactifs liquides généralement utilisées mettent en jeu des réactions hétérogènes et sont très dépendantes de l'accessibilité de la surface du matériau ce qui pour des coques est un problème majeur. Il est alors avantageux d'avoir recours à des réactifs gazeux (O_2 , NH_3 ...) qui atteignent plus facilement l'ensemble de la surface du coke susceptible de participer aux réactions de gazéification.

La détermination des quantités de gaz adsorbées réversiblement et irréversiblement ou désorbées fournit des indications sur le nombre de sites actifs présents à la surface des coques. Cependant, il est nécessaire de compléter cette étude quantitative par la connaissance de l'énergie des différents sites. Ces renseignements peuvent être obtenus à partir des mesures calorimétriques des chaleurs d'adsorption et de désorption de différents réactifs tels que l'ammoniac, la vapeur d'eau, les oxydes de carbone et en particulier l'oxygène.

La thermodésorption programmée peut fournir à la fois des renseignements sur l'énergie des liaisons rompues et la phase gazeuse libérée qui peut être mesurée quantitativement et analysée par spectrométrie de masse par exemple. C'est cette méthode d'approche qui nous a paru la mieux adaptée pour étudier la quantité, la nature des produits formés à différentes températures au cours du dégazage des groupements superficiels. Ce qui devrait nous fournir des renseignements sur le nombre, la nature et l'énergie des sites actifs présents à la surface des échantillons ou si l'on veut sur leur surface active, A.S.A. (Aire des Sites Actifs).

V.2. Technique utilisée :

La thermodésorption programmée des oxydes de surface a été effectuée à l'aide d'un ensemble Q.T.M.D. (Quadripolaire Thermal Mass Desorption) de CARLO ERBA.

Le montage expérimental (Figure 40) est composé d'une cellule en silice (1) dans laquelle on place l'échantillon, d'une masse de l'ordre de 2 g pesée exactement. Cette cellule est positionnée à l'intérieur d'un four (2) de faible inertie thermique ayant une grande zone de température homogène. Il est piloté par un régulateur qui permet d'obtenir soit une montée linéaire, soit un programme choisi entre la température ambiante et 1000°C, dans tous les cas pour la T.P.D. nous avons pris 1,8 K.mn⁻¹ comme vitesse de chauffe. La cellule est balayée par un courant d'argon très pur (qualité 6.0 AIRGAZ, soit pur à 99.9999 %) dont le flux est contrôlé et maintenu constant tout au long des mesures par un régulateur de débit massique (3) de marque ALPHAGAZ.

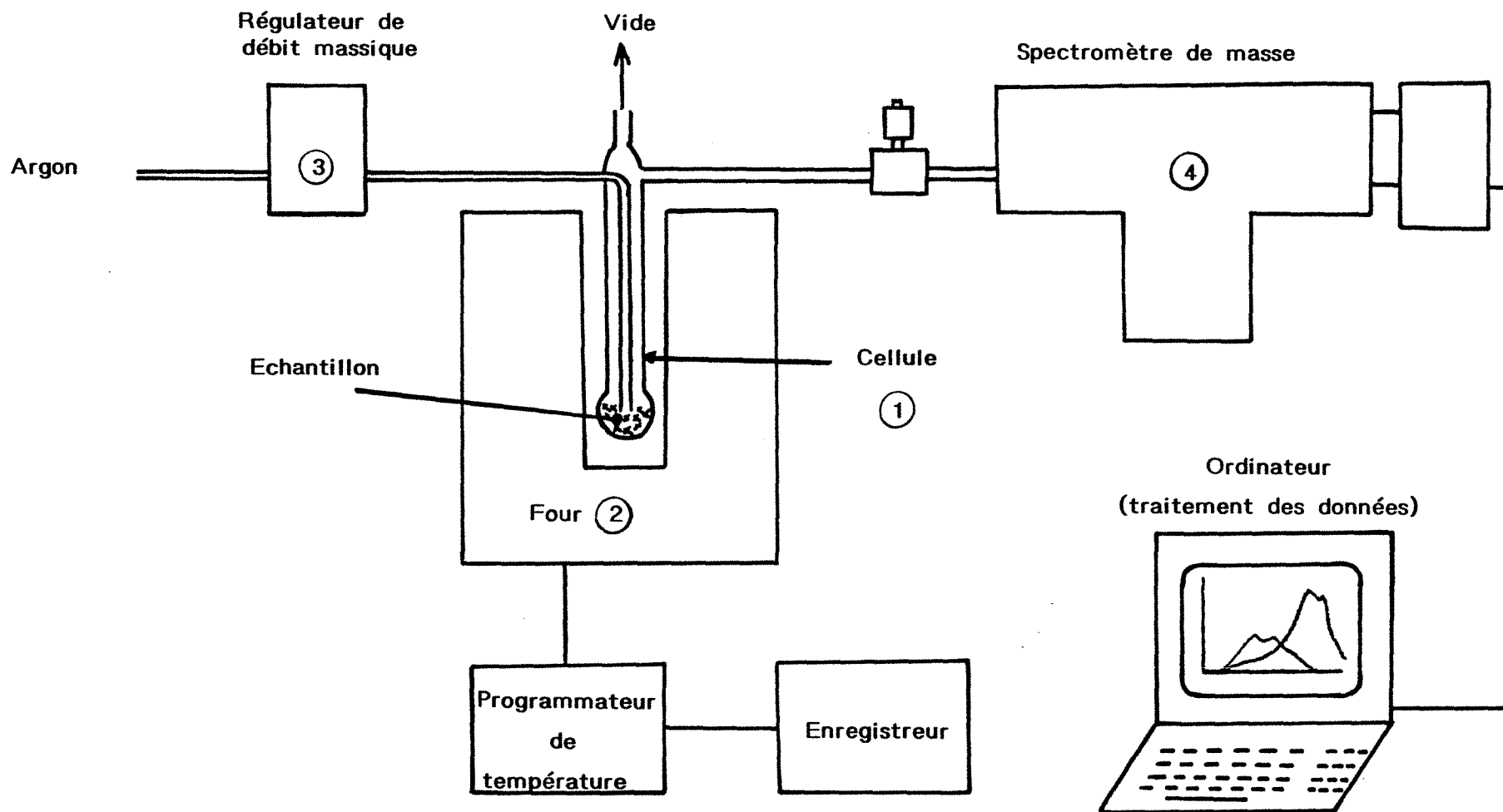


FIGURE 40 : SCHEMA DU DISPOSITIF DE THERMO-DESORPTION PROGRAMMEE

La valeur du débit d'argon est déterminée de manière à ce que l'augmentation de pression due à la désorption des gaz soit négligeable par rapport à la pression initiale. L'argon ainsi que les gaz désorbés sont aspirés hors de la cellule par une pompe à vide afin d'assurer un bon balayage et de réduire au maximum le temps de présence des gaz dans la cellule. A la sortie de celle-ci une partie des gaz est prélevée et analysée par le spectromètre de masse (4), dont les données sont traitées informatiquement.

Le spectromètre de masse analyse uniquement les espèces ionisées en fonction du rapport e/m (charge/masse). L'ionisation peut dissocier les molécules en diverses fractions de masses et de charges variables mais déterminées pour une molécule donnée et une énergie d'ionisation (électrons incidents) donnée. Il est donc nécessaire d'étalonner cet appareil pour connaître les coefficients de dissociation des différentes molécules et transformer le spectre (concentration- e/m) en spectre (concentration/molécule donnée). L'analyse de ce dernier spectre en fonction de la température de désorption permet de déterminer les quantités de chaque type de molécule désorbée ainsi que de remonter à l'énergie des sites actifs.

Les résultats fournis par le spectromètre de masse sont donnés en pressions partielles des différentes espèces ; connaissant le débit massique d'argon et les coefficients de dissociation des molécules analysées, on obtient directement les quantités de gaz désorbés pour chaque température.

V.3. Résultats :

Nous avons effectué la T.P.D. linéaire de nos cinq coques bruts, c'est-à-dire tel quels, sans traitement préalable si ce n'est, à 120°C, sous courant d'argon, une désorption de l'eau adsorbée. En effet, après la cuisson, les coques étant à une température de l'ordre de 1100°C ont été refroidis lors de l'extinction par aspersion d'eau. Ainsi lors de ce traitement des complexes de surface ont pu se former.

Afin de voir l'influence des conditions de formation des oxydes de surface, nous avons suivi, après dégazage à 950°C sous courant d'argon, pour l'échantillon présentant l'A.S.A. la plus importante, la T.P.D. des oxydes de surfaces reformés, après trois types de traitements : oxydation à l'air ambiant, oxydation par O₂ à 500°C et oxydation par O₂, à partir de 500°C, en température décroissante.

V.3.1. T.P.D. sur les coques bruts :

La Figure 41 présente pour chacun des cinq coques les quantités de CO et de CO₂ dégazées en fonction de la température. A partir de ces données une intégration numérique a été effectuée afin de déterminer les quantités de CO et de CO₂ dégazées ; les résultats sont données dans le Tableau 30. Nous avons regroupé sur la Figure 42 les courbes de dégazage respectivement de CO et de CO₂ pour les cinq échantillons bruts.

Nous constatons que les dégagements de CO présentent un seul maximum qui se situe sensiblement dans le même domaine de température. Le dégazage de CO débute vers 440 K et reste faible jusque 700 K, au-delà de cette température, il augmente d'une manière importante pour atteindre, vers 1045 K, un

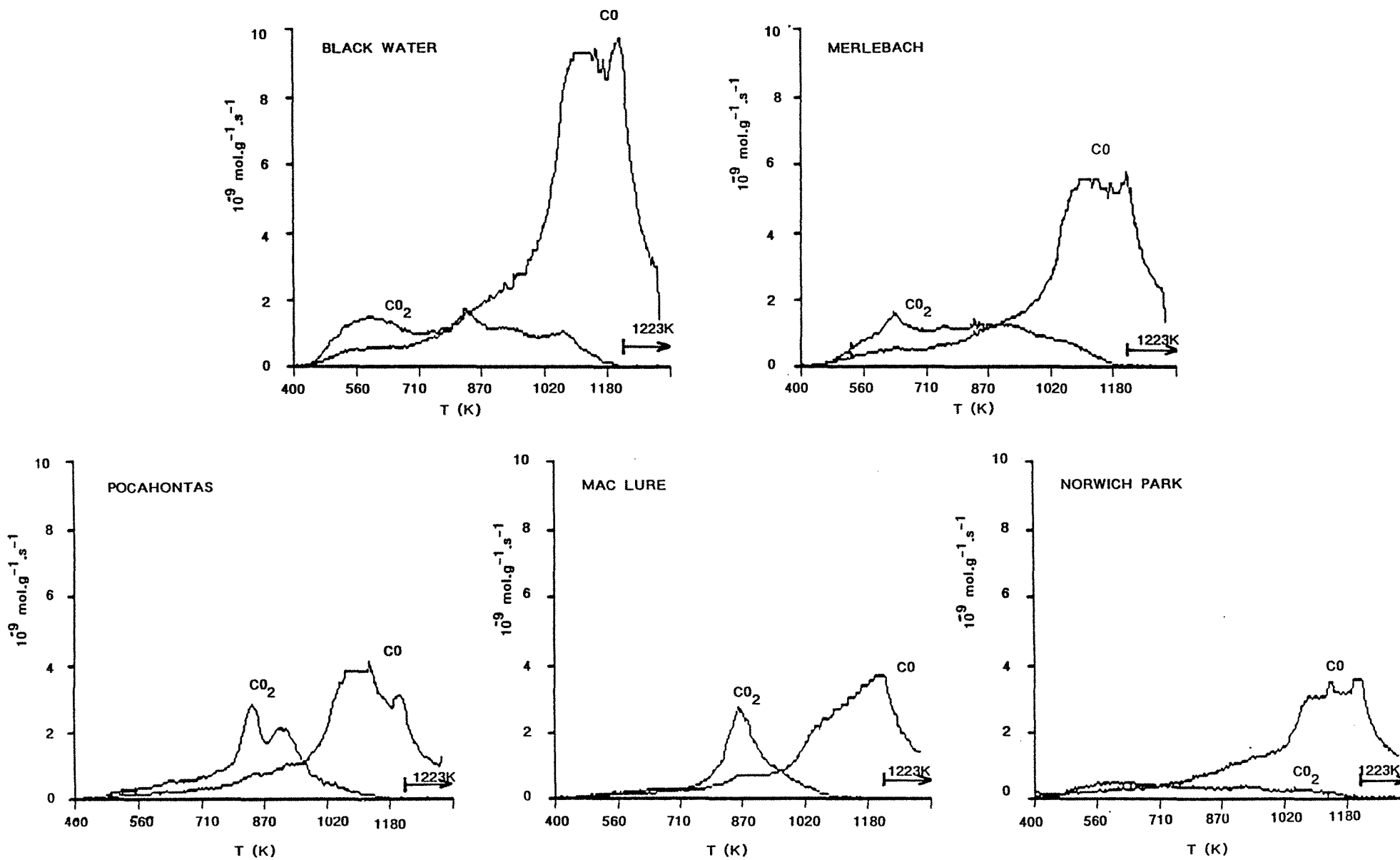


FIGURE 41 : THERMDESORPTION DE CO ET DE CO_2

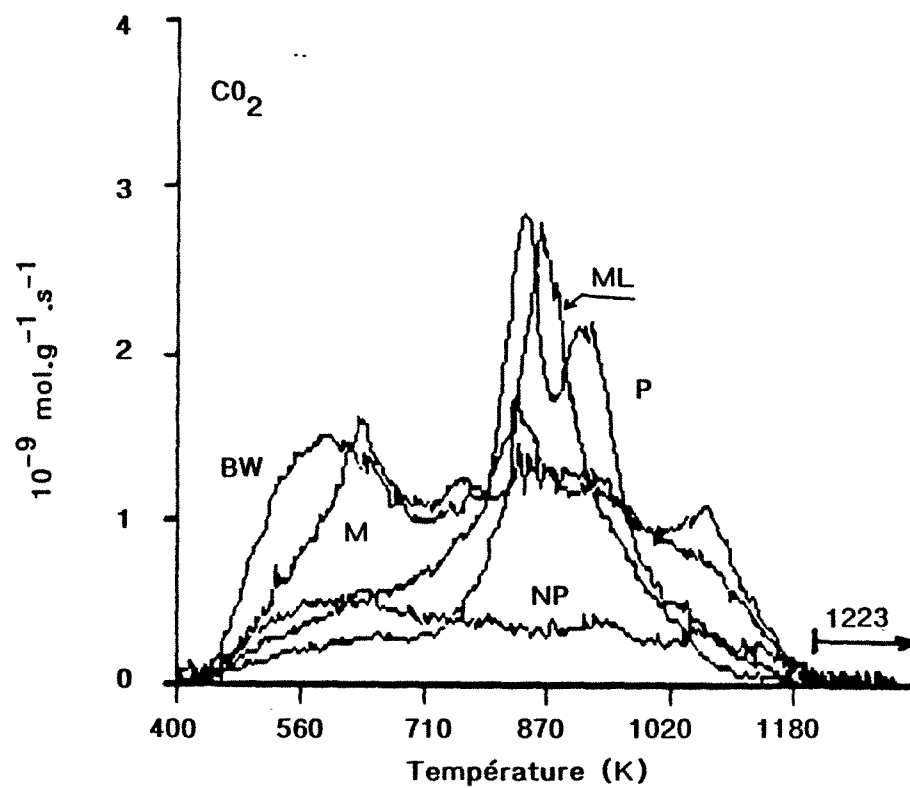
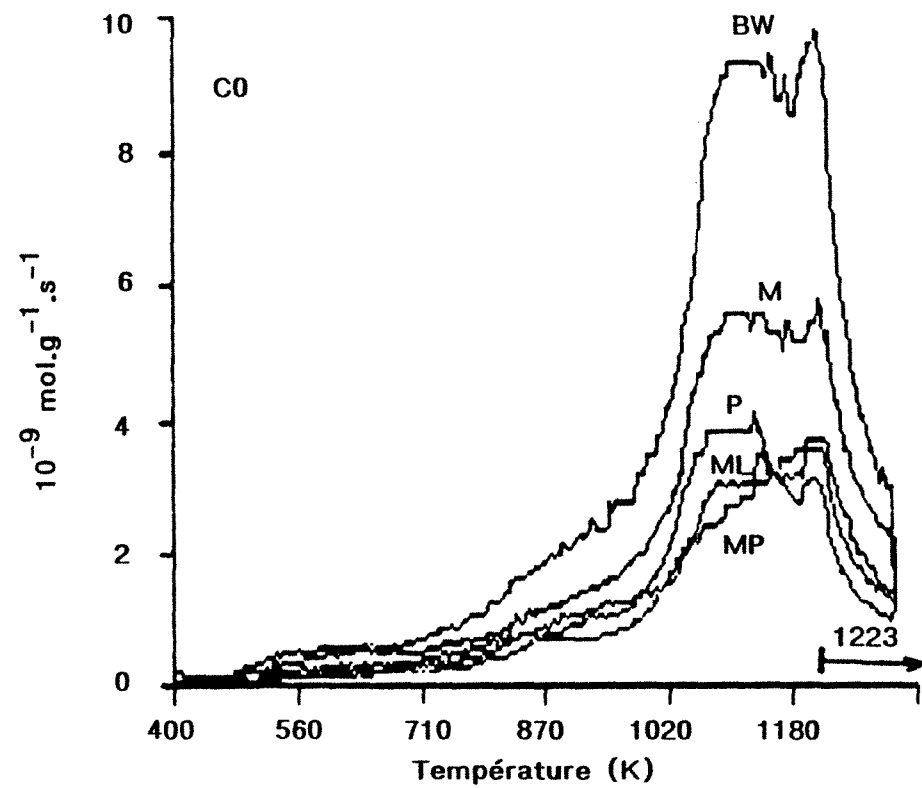


FIGURE 42 : COMPARAISON DES THERMODESORPTIONS DE CO ET DE CO₂

Quantité 10^{-7} mol.g-1	CO	CO2
Black Water	907	261
Merlebach	577	223
Pocahontas	362	194
Mac Lure	331	141
Norwich Park	365	88

TABLEAU 30 : VOLUME TOTAL DESORBE

maximum. Ce maximum qui est sensiblement d'autant plus important que l'échantillon est plus réactif, est suivi d'une petite décroissance puis d'une augmentation qui s'arrête à 1123 K température à laquelle l'essai est poursuivi en isotherme. La décroissance qui correspond au palier à 1123 K indique que pratiquement tous les complexes de surface conduisant à du CO ont été décomposés à cette température.

On peut distinguer trois températures qui correspondent aux maxima de dégagement de CO₂ :

- . Le premier pic vers 600 K.
- . Le deuxième pic vers 800-850 K.
- . Le troisième pic vers 1000 K.

Le pic central correspondant à une température de 800-850 K paraît d'autant moins important que les autres pics sont plus marqués.

Ce sont les deux coques les plus microporeux et réactifs (MERLEBACH, BLACK WATER) qui présentent le pic le plus important à 600K. Tandis que ce sont les coques les moins réactifs (POCAHONTAS, MAC LURE, NORWICH PARK) qui présentent un pic de dégagement de CO₂ plus ou moins marqué à 800-850 K. On retrouve les différences de comportement, la coupure déjà observées entre les deux coques les plus réactifs (BW et M) et ceux qui le sont moins (P, ML, NP).

La température correspondante du pic de CO₂ le plus important n'est pas reliée directement à la réactivité. Par contre, les quantités globales de CO₂ dégazées se classent dans le même ordre que celui des réactivités.

Pour le CO il en est sensiblement de même ; si le dégagement correspondant au CO pour le NORWICH PARK est un peu supérieur à celui du MAC LURE la différence n'est pas significative.

A haute température (> 1000 K) la réaction de BOUDOUARD intervient et le CO_2 dégagé est converti en CO ce qui peut expliquer en partie que le dégazage de CO intervient à haute température.

V.3.2. A.S.A. :

En prenant l'hypothèse énoncée précédemment qu'un atome d'oxygène occupe une surface de $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ nous avons calculé les surfaces actives dont les valeurs sont présentées dans le Tableau 31.

Les A.S.A. sont mesurées sur les coques bruts. La réactivité, \bar{R} , est prise à l'usure $U = 25\%$. On traite de la même façon O qu'il soit dégagé sous forme de CO ou de CO_2 . On estime donc que les sites donnant du CO_2 ont une activité double de ceux donnant du CO ; ce sont très probablement des sites différents. On voit que leur stabilité sont différentes (Figure 41).

A partir des valeurs du Tableau 31, nous avons tracé la Figure 43 qui présente les relations entre A.S.A. et réactivité (\bar{R} 900°C , 25 %). Nous voyons que nous avons une bonne concordance entre réactivité et A.S.A. Ceci montre bien l'étroite dépendance entre le nombre de sites actifs et la réactivité.

Il faut remarquer que les conditions de formation des oxydes de surface (1100°C en température décroissante) sont très proches de celles de la gazéification (850 à 950°C) et donc les problèmes d'accessibilité sont similaires.

ASA m ² .g-1	ASA CO	ASA CO ₂	ASA	\bar{R} %h-1
Black Water	4,5	2,6	7,1	4,0
Merlebach	2,9	2,2	5,1	3,5
Pocahontas	1,8	1,9	3,7	1,9
Mac Lure	1,6	1,4	3,1	1,5
Norwich Park	1,8	0,9	2,7	1,2

TABLEAU 31 : AIRE DES SURFACES ACTIVES

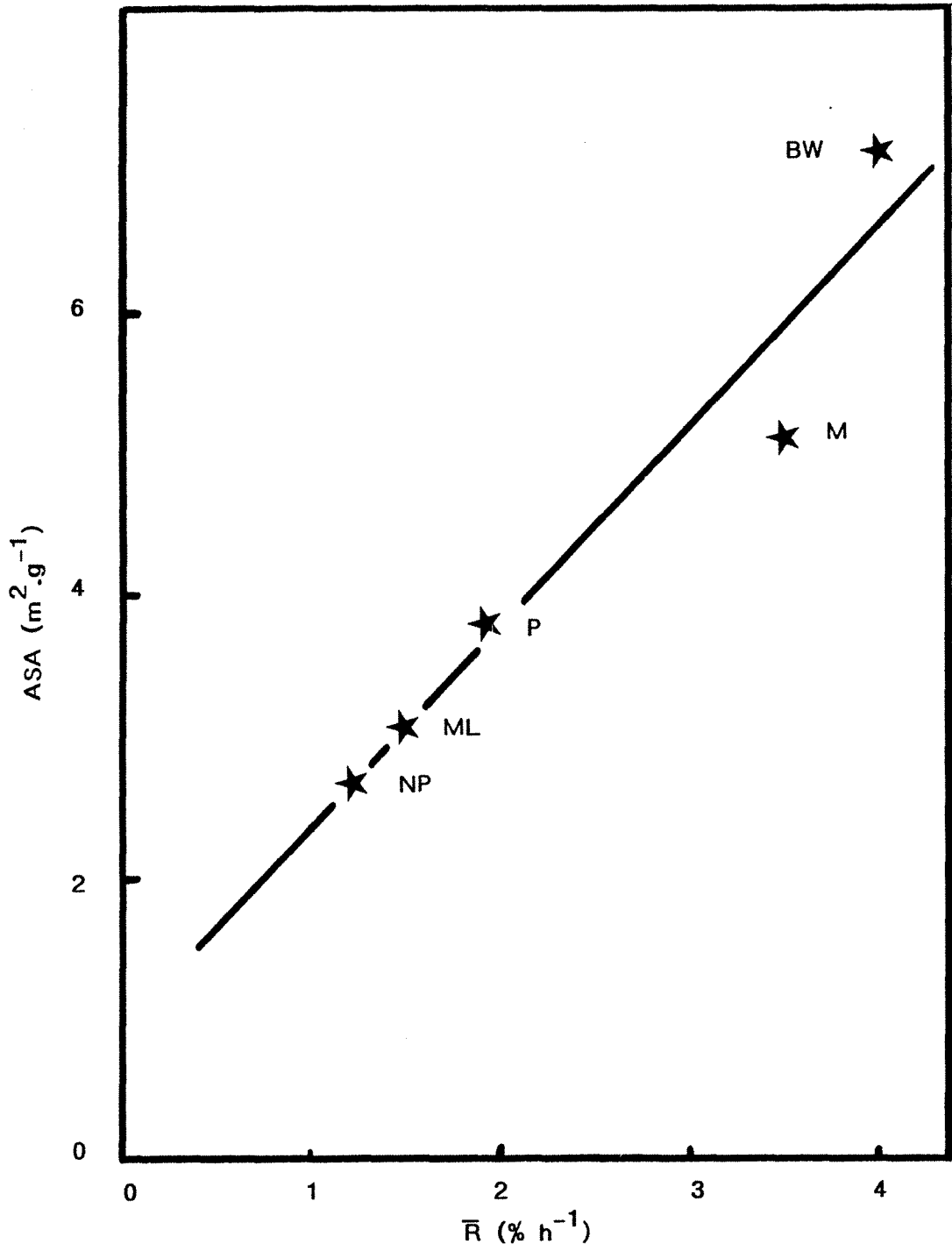


FIGURE 43 : RELATION ENTRE A.S.A. SUR BRUT ET REACTIVITE MOYENNE \bar{R} (900°C - U = 25 %)

En déterminant l'A.S.A. sur les coques bruts, nous quantifions vraisemblablement les sites actifs accessibles lors de la gazéification ce qui donne une relation intéressante entre A.S.A. ainsi mesurée et réactivité. La surface active ainsi déterminée correspond donc à une surface réagissante (Réaction Surface Area) ; résultats à rapprocher de ceux de RADOVICK [148].

V.3.3. Influence des conditions de formation des complexes de surface :

Nous avons ainsi constaté que les complexes de surface formés sur les sites actifs des cinq coques étudiés diffèrent notablement d'un échantillon à l'autre tant par la stabilité des complexes que par la nature des gaz recueillis.

Pour compléter l'étude des sites actifs ainsi libérés, il nous a paru intéressant de réoxyder ceux de l'échantillon BLACK WATER pour lequel l'A.S.A. est la plus importante. Compte tenu des résultats obtenus au laboratoire [138], on a procédé sur le coke dégazé à 950°C puis ramené à température ambiante sous argon à trois types de réoxydation :

1- à la température ambiante, par l'air ;

2- à 500°C, par O₂ (P_{O₂}=500 Pa) dans un courant d'argon, pendant deux heures ; l'échantillon est ensuite ramené à température ambiante sous courant d'argon pur, puis ensuite dégazé selon le protocole habituel ;

3- on opère comme en 2 mais l'échantillon est ramené à la température ambiante toujours sous courant de gaz oxydant. A température ambiante on passe sous courant d'argon pur.

Une détermination de l'aire spécifique des échantillons bruts et réoxydés a montré qu'il n'y avait pas de variation de celle-ci au cours des traitements.

La Figure 44 montre les courbes de dégazage de CO et de CO₂ pour les quatre échantillons :

- . Brut.
- . Réoxydé à l'air.
- . Réoxydé à 500°C en isotherme.
- . Réoxydé à 500°C puis en température décroissante.

A partir de ces courbes, nous avons effectué une intégration numérique dont nous avons porté les résultats dans le Tableau 32.

La comparaison des courbes de dégazage du coke brut et du même échantillon réoxydé à l'air montre que les courbes relatives au CO sont similaires mais avec une intensité moindre pour le coke réoxydé à l'air. Les courbes relatives au CO₂ montre que la réoxydation à l'air n'a pu régénérer que les sites, donnant du CO₂ en T.P.D., les moins énergétiques. Sur le Tableau 32 on constate que la réoxydation à l'air n'a pu régénérer qu'environ 1 site sur 300 ceci pourrait être attribué à des problèmes d'accessibilité de ces sites à l'air ambiant ; problèmes que l'on a déjà mis en évidence par les mesures d'aire spécifique à différentes températures.

Les réoxydations à 500 °C en isotherme et en température décroissante sont analogues tant par l'allure des courbes (Figure 44) que par les quantités dégazés (Tableau 32). A 500 °C seuls les sites les plus énergétiques ont pu être régénérés, de l'ordre de la moitié pour ceux donnant du CO et de 1/6 pour ceux donnant du CO₂. A chaque fois, seuls les sites les plus énergétiques ont pu être régénérés mais pas en totalité.

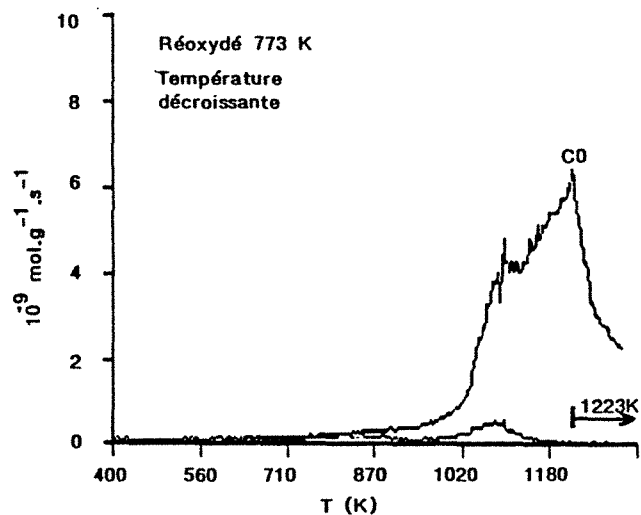
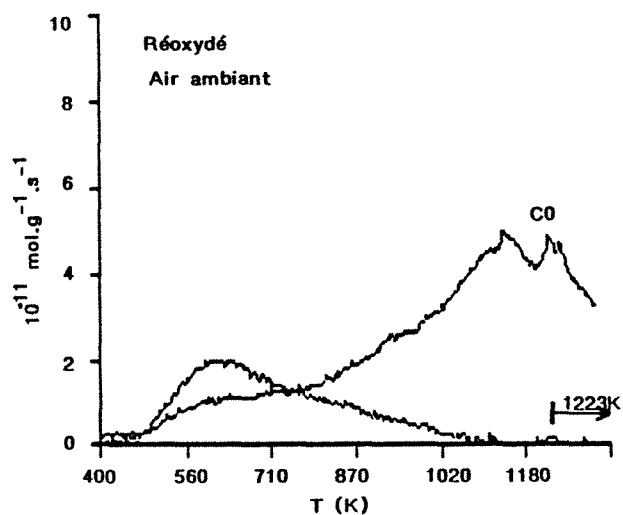
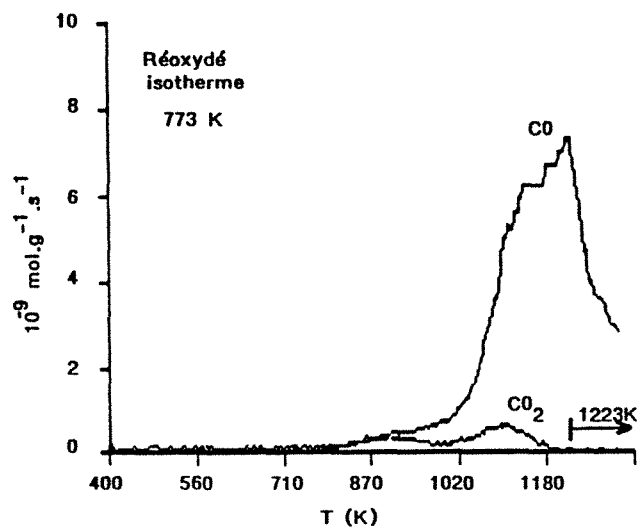
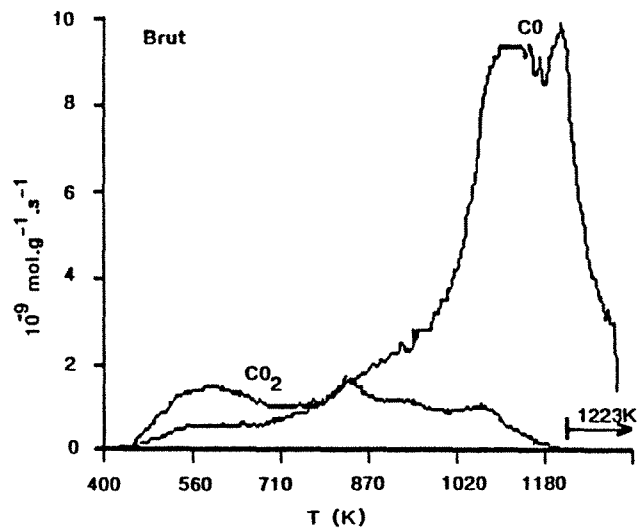


FIGURE 44 : THERMODESORPTION APRES REGENERATION DES OXYDES DE SURFACE

Quantité 10^{-7} mol.g-1	C0	C02
Brut	907	261
reox. air	3	1
reox. 773 K	474	47
reox. 773 K température décroissante	416	41

TABLEAU 32 : COMPARAISON DES ESSAIS DE REGENERATION

La seule différence entre ces deux types de réoxydation provient du fait que la réoxydation en température décroissante permet de stabiliser les complexes formés à plus haute température. Cela se traduit en T.P.D. par un début de dégazage vers 770 K en température décroissante et vers 860 K en isotherme. Le fait que l'on n'ait pas eu une augmentation est probablement du au temps de refroidissement.

Nous voyons donc que le type de prétraitement des échantillons dans la T.P.D. amène des changements importants dans les courbes de dégazage et dans les quantités de CO et CO₂ dégazés. Cela conduit à une estimation de la surface active (A.S.A.) fortement influencée par la manière dont les complexes de surface ont été formés.

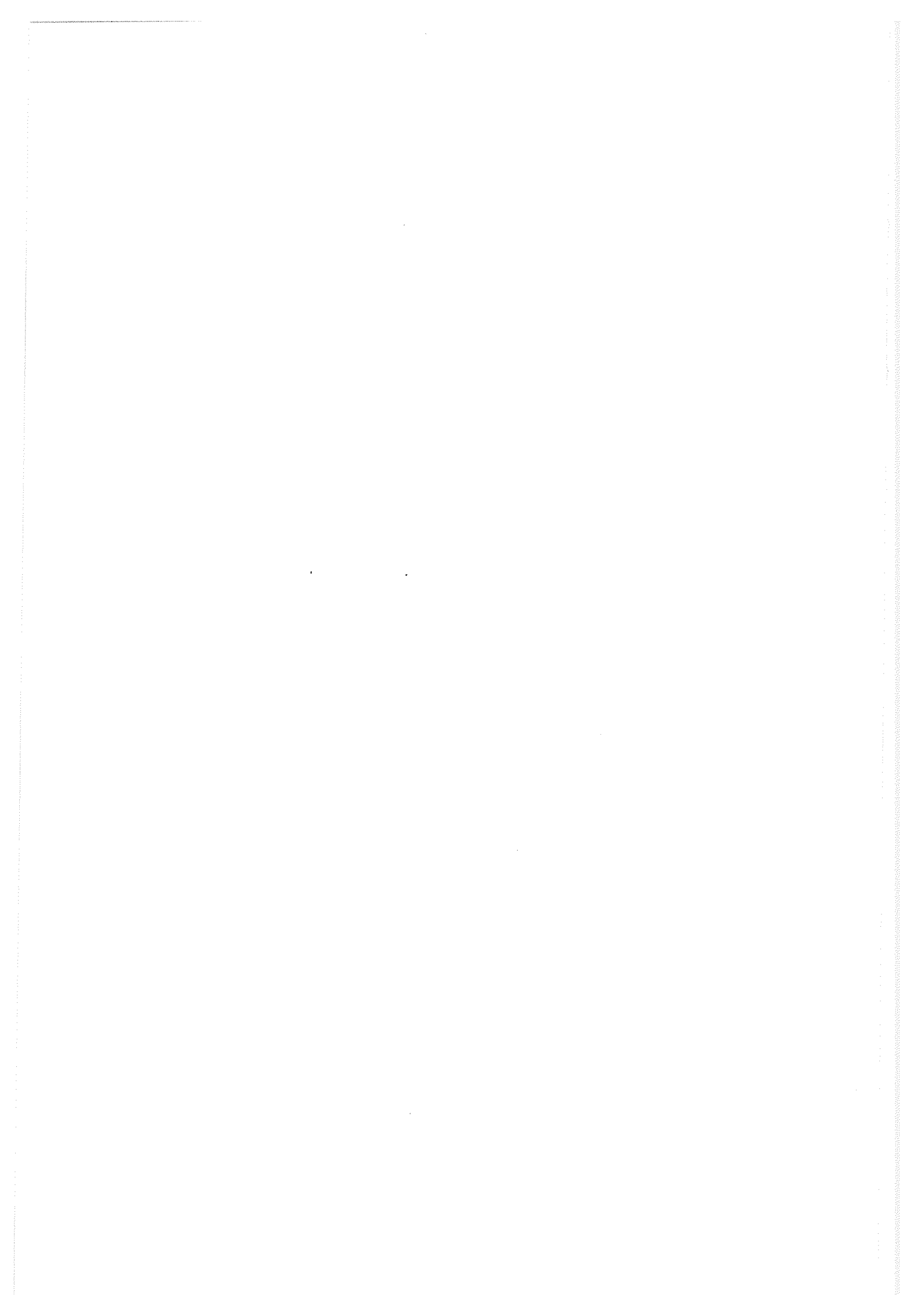
* * *

Les méthodes d'étude de l'état de la surface d'un matériau sont très variées et le choix de l'une d'entre elle est déterminé par l'objectif fixé. Dans notre cas, il nous est apparu que c'était la Thermodesorption Programmée (T.P.D.) des oxydes de surface qui était la plus adéquate pour notre étude.

L'analyse des résultats de la T.P.D. sur les cokes bruts à conduit à une bonne relation entre l'A.S.A. ainsi déterminée et la réactivité (\bar{R} à 25 % d'usure à 900°C). Les conditions de formation des oxydes de surface sur les cokes bruts sont similaires à celles des gazéifications effectuées ; de cette manière nous nous affranchissons des problèmes d'accessibilité ou plutôt nous quantifions les sites actifs accessibles lors de la gazéification.

Ainsi, ce n'est pas d'A.S.A. qu'il faudrait parler mais de R.S.A. c'est-à-dire d'aire réactive.

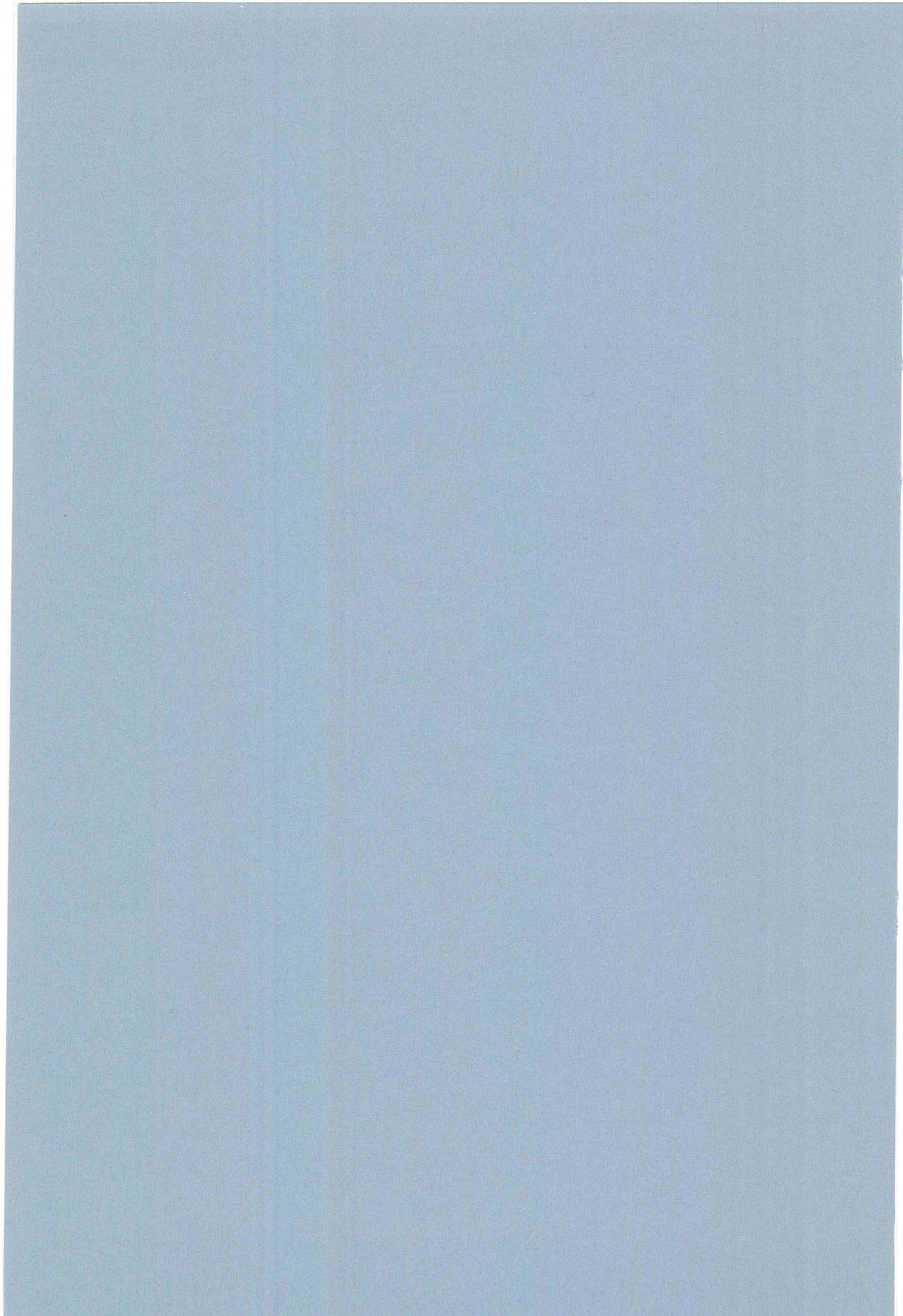
Parallèlement à cela, nous avons examiné l'influence des conditions expérimentales sur la formation des oxydes de surface. Il s'est avéré qu'en particulier la température de chimisorption de l'oxygène jouait un rôle très important et donc que l'A.S.A. déterminée dépendait très fortement de celle-ci.



CONCLUSION GENERALE

Si no é vero, é bene trovato.

Proverbe italien



CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le rôle des facteurs de la carboxyréactivité des coques et d'en déduire une méthode simple de qualification. L'étude a été conduite sur cinq échantillons nettement différents.

La réactivité d'un coke, dans des conditions données, dépend de l'étendue, de l'accessibilité et de l'activité de sa surface. Aussi les investigations conduites concernent-elles trois domaines d'importance et de développement très différents : **étude de la texture poreuse** et de son évolution au cours de la gazéification, **étude de la microtexture du solide**, **étude des sites actifs**. Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus, sont concordantes et complémentaires.

L'interprétation cohérente des résultats fournis par l'étude des textures poreuses permet de comprendre les différences de comportement des échantillons et renseigne pour chacun d'eux sur le régime réactionnel et la localisation de l'attaque dans différentes conditions opératoires. Plus un coke est microporeux, plus il est réactif.

Les variations de la réactivité d'un coke, au cours de la gazéification, sont une conséquence du développement de la texture poreuse. Tout d'abord la consommation du carbone ouvre une porosité précédemment inaccessible d'où un accroissement rapide de l'étendue de la surface accessible donc de la réactivité. Puis la réaction se poursuit sur les parois des pores, ce qui provoque leur élargissement. Des pores voisins peuvent fusionner, ce qui entraîne une

diminution de l'aire de la surface. Plus la microporosité est initialement fine et dense, plus le coke est réactif, plus l'effet de l'ouverture puis de la fusion des pores est marqué : réactivité et surface B.E.T. passent alors par un maximum très net.

Après ouverture de l'accès à la porosité, le développement de la surface est d'autant plus important que la température est plus basse. La réaction est moins limitée par la diffusion et se propage plus en profondeur.

Les valeurs maximales de l'aire B.E.T. et de la réactivité se situent généralement au voisinage de 25 % d'usure. Les textures correspondantes sont particulièrement intéressantes. On peut penser que l'on a ouvert l'accessibilité tout en gardant encore une bonne empreinte de la porosité initiale.

La réactivité augmente avec l'aire D.R. équivalente à la microporosité, déduite de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 273 K, ce qui met nettement en évidence l'influence de la microporosité sur la réactivité d'un coke. Cependant, on est amené à distinguer les deux échantillons les plus réactifs pour lesquels le rapport R/A_D est de l'ordre de 0,30, des trois autres pour lesquels ce rapport est de l'ordre de 0,15.

La distinction des deux groupes d'échantillon se retrouve si on porte en fonction de la réactivité, le volume poreux total des cinq coques bruts ou gazéifiés. Les courbes présentent un minimum. Leur allure indique que deux facteurs distincts jouent un rôle déterminant sur la réactivité : d'une part, la microporosité est responsable à la fois de l'étendue de la surface et de la présence de sites actifs d'autre part, la méso-macro-porosité ouvre l'accès de la microporosité au réactif. Dans les coques très réactifs, très microporeux, la diffusion limite la gazéification.

L'augmentation du volume poreux correspond à une augmentation de la méso-macro-porosité, ce qui facilite la diffusion du réactif. Réactivité et volume poreux augmentent simultanément.

Par contre, dans les coques peu réactifs, peu microporeux, la diffusion est relativement peu limitative. Le fait marquant de l'augmentation du volume poreux est alors une diminution de la faible microporosité cause de la faible réactivité. Réactivité et volume poreux varient en sens inverse.

Une forte réactivité est la conséquence de la présence simultanée de micro- et de mésoporosité, celle-ci permettant "d'irriguer" la microporosité très dense en sites actifs. Ceci concorde avec le fait que les coques les plus réactifs sont ceux dont les histogrammes présentent le plus de diversité dans les dimensions des domaines d'orientation moléculaire.

L'étude des textures poreuses indique que, dans le domaine exploré, le régime est essentiellement diffusionnel. Cette conclusion est en accord, d'une part, avec les valeurs des énergies d'activation déterminées, dans des conditions conservant, autant que faire se peut, la texture de l'échantillon lors du changement de température, d'autre part, avec les résultats des calculs conduisant à une estimation de la localisation de l'attaque.

L'étude de la microtexture par Microscopie Electronique à Transmission fournit des indications sur les dimensions des domaines d'orientation moléculaire et donc sur les parois des pores. Celles-ci sont en corrélation avec l'existence d'une porosité et la présence de sites actifs qui sont généralement inaccessibles pour la plus grande part. L'histogramme des différentes classes de domaines d'orientation moléculaire renseigne donc sur la "*réactivité potentielle*" du coke .

La "*réactivité effective*" dépend de l'accessibilité aux sites actifs. La possibilité d'ouvrir des voies d'accès est fonction de la microtexture mais aussi des conditions de la gazéification. On peut la suivre grâce aux consommations relatives des domaines d'O.M. en fonction de l'usure.

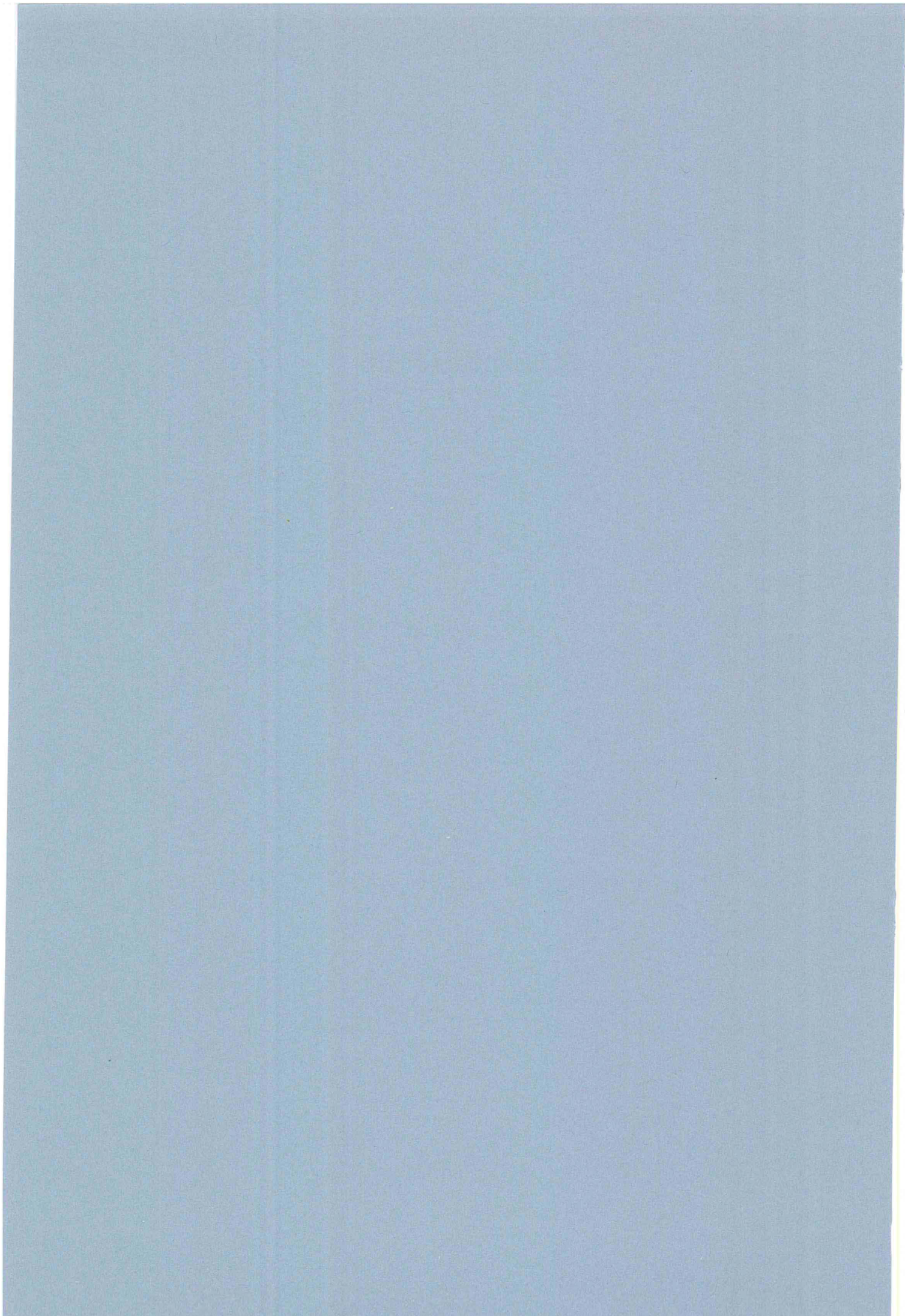
L'étude des sites actifs est effectuée par thermodésorption programmée des oxydes de surface formés au contact de gaz oxydants. L'aire de la surface active (A.S.A.) ainsi mesurée sur les coques bruts est très bien corrélée à la carboxyréactivité déterminée à 900°C.

Ce résultat pouvait tout d'abord surprendre. Cependant, les oxydes thermodésorbés des coques bruts proviennent de complexes formés au cours de l'extinction humide et correspondent aux sites accessibles dans ces conditions. La carboxyréactivité considérée est fonction des sites qui participent réellement à la réaction et qui sont accessibles au CO₂ à 900°C. Ces deux types de sites ne sont vraisemblablement pas très différents.

L'aire de la surface active (A.S.A.) déterminée par thermodésorption des coques bruts est alors pratiquement l'aire de la surface réactive (A.S.R.) qui participe à la carboxygazéification.

On teste donc ainsi directement sur un coke brut, une grandeur caractéristique de sa carboxyréactivité.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. PAZDEJ,
Aide mémoire sidérurgique, les matières premières, Rapport IRSID,
RFP 88.001, (Avril 1988).
- [2] B. DUVAL,
Thèse de Doctorat, ORLEANS, (1984).
- [3] M. KITAMURA, S. OKAMOTO, T. KAMIJO, T. SATOH,
Features raw materials and iron making, vol. 34, n° 4.
- [4] J.J. PIS, A. CAGIGAS
Rev. Met., MADRID, 22, 3, (1986).
- [5] F.T.C. TING,
Coal macerals dans "Coal Structure", R.A. MEYERS, Academic Press
NEW-YORK, pp. 8-49, (1982).
- [6] D.W. VAN KREVELEN
"Coal : Typology - Chemistry - Physics - Constitution" Elsevier,
AMSTERDAM, (1961).
- [7] R.M. DAVIDSON,
Molecular structure of coal dans "Coal Science", vol. 1,
M.L. GORBATY, J.W. LARSEN, I-Wender, Academic Press
New-York, pp. 84-155, (1982).
- [8] P. CHICHE,
Propriétés du charbon, ressources et utilisations, Cycle de
Perfectionnement CHARBON, co-organisé par le CPIC et le GRECO
CHARBON, 8-12 Octobre 1984.
- [9] J. N. ROUZAUD,
Structure et microtexture des charbons bruts et cokéfiés, Cycle de
Perfectionnement CHARBON, co-organisé par le CPIC et le GRECO
Charbon, 8-12 Octobre 1984.
- [10] J.N. ROUZAUD, A. OBERLIN
Châpit. 17, Advanced Methodologies in coal characterization, Coal
Science and Technology, 15, CHARCOSSET, 1990.

- [11] R. LOISON, P. FOCH, A. BOYER,
Le Coke, Butterworths, LONDON, (1989).
- [12] A.F. BOYER, G. DURAND,
Chimie et Industrie, vol. 83, n° 2, pp. 223-231, (Fév. 1960).
- [13] M. BASTICK,
Bull. Soc. Chim. de France, n° 141, p. 814, (1956).
- [14] F. BENSAID,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'ORLEANS, 1983.
- [15] J. N. ROUZAUD, D. VOGT, A. OBERLIN,
Fuel Processing Technology, 20, 1988, pp. 143-154.
- [16] G.F.E.C., "Les Carbones", Tome II, Masson, PARIS, 1965.
- [17] Station Expérimentale de MARIENAU
Rapport T 081-182, sep. 1982.
- [18] J.M. THOMAS,
Carbon, 8, 413-421, (1979).
- [19] B. DUVAL, J.M. GUET, J.R. RICHARD, J.N. ROUZAUD
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 308, série II, pp. 707-712, (1989).
- [20] M. BASTICK, G. DUPUPET, M. MORLOT, J.M. PERROT, J.
WEBER,
Carbon, vol. 15, pp. 25-32, (1977).
- [21] M. BASTICK, G. DUPUPET,
Cahiers de la Thermique, 2, pp. 44-58, (1971).
- [22] E.W. THIELE
Ind. Eng. Chem., 31, 916, (1939)
- [23] A. WHEELER
Advances in catalysis
3, 249, NEW-YORK, (1951)
- [24] L.R. RADOVIC, P.L. WALKER, Jr., R.G. JENKING
Fuel, 62, 849-856, (1983).

- [25] F. KAPTEI J.N., G. ABBEL, J.A. MOULIJN,
Fuel, 63, 1036-1042, (1984).
- [26] A.A. ANDJOR LOLA, Y.K. RAD,
Carbon, 22, 173-176, (1984).
- [27] A. BERNARD, J.M. DUCHENE, D. VOGT, J.M. STEILER, D.
JEULIN, M. BOURRAT, J.N. ROUZAUD,
46th Iron Making Conference of AIME, WASHINGTON, U.S.A., Iron
Making Proceeding, 45, 211-219, (1986).
- [28] A. MORELAND, J.W. PATRICK, A. WALKER,
Proc. Carbon 88, NEWCASTLE, Upon Tyne, 340-342, (1988).
- [29] M. BASTICK,
Bull. Soc. Chim., France, 916-922, (1957).
- [30] M. BASTICK, H. GUERIN,
Journal de Chimie physique, 97-105, (1961).
- [31] H.J. MUHLEN, K.H. VAN HEEK, H. JUNTGEN,
Fuel, 64, 944-949, (1985).
- [32] M. BASTICK, J.M. PERROT, J. WEBER,
Entropie, 113-114, 127-138, (1983).
Int. Chem. Engng., 26, p. 243-256, (1986).
- [33] J.M. PERROT,
Bull. Soc. Chim. France, 11, 3198-3202, (1965).
- [34] J.M. PERROT et M. BASTICK
Bul. Soc. Chim., 371, (1971) et 1558, (1971)
- [35] M. BASTICK,
Bull. Soc. Chim. France, 538-543, (1957).
- [36] A.T. KNIGHT, G.D. SERGEANT
Fuel, 61, 145-149, (1982).
- [37] Les installations de la Halle Sabatier du C.P.M., Etude 111, PV n° 20,
Centre de Pyrolyse de MARIENAU, FORBACH, France, 1987.
- [38] P. BLANC
Etude 113, PV n° 58, Centre de Pyrolyse de MARIENAU, FORBACH,
France, 1985.

- [39] D. VOGT
Etude 113, PV n° 65, Centre de Pyrolyse de MARIENAU, FORBACH,
France, 1985.
- [40] R. OURKIYA
Thèse de l'I.N.P.L., NANCY, (1990).
- [41] S. BRUNAUER
The adsorption of gases and vapours
Princeton University Press, (1945)
- [42] MM. DUBININ
Porous structure and adsorption properties of active carbons.
Chemistry and Physico of Carbon
Ed. P.L. WALKER, 2, 51, DEKKER, (1966)
- [43] S.J. GREGG, K.S.W. SING
Adsorption, surface and porosity
Academic Press, (1967)
- [44] M. EVANS, H. MARSCH
5Th Int. Carbon and Graphite Conference
Proc., 1, 32 et 116, Society of Chemical Industry, LONDON, (1978).
- [45] F.A. DULLIEN
Porous Media. Fluid transport and pore structure.
Academic Press, (1979).
- [46] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER
J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
- [47] Porous Carbon Solids, Academic Press, LONDON, (1967),
edited by R.L. BOND, pp. 13-17.
- [48] B. Mc ENANEY
Carbon, 26, 267-274, (1988).
- [49] E.P. BARRET, L.G. JOYNER et P.R. HALENDA
J. Am. Chem. Soc., 73, 373, (1951).
- [50] C. CLEMENT et R. MONTARNAL
J. Chim. Phys., 59, 195, (1962).
- [51] R. MONTARNAL
J. Chim. Phys., 59, 195, (1962)

- [52] R. MONTARNAL
J. Phys. Radium, 14, 732, (1953)
- [53] J.M. PERROT,
Thèse de Docteur ès-Sciences, NANCY, (1973)
- [54] J.M. PERROT, et M. BASTICK
4Th London International Carbon and Graphite Conference,
LONDON, 122, (1974).
- [55] M. ROQUES, M. BASTICK
Fuel, 58, p.56, (1979).
- [56] J. WEBER
Thèse Docteur ès-Sciences Physiques, NANCY, 1972.
- [57] O. KADLEC,
Carbon, 27, 141-155, (1989).
- [58] M. ROQUES, J. WEBER, M. BASTICK,
Proceedings Third Conference on Industrial Carbons
and Graphite, LONDON, p. 226, (1970).
- [59] R.C. SMITH et H.C. HOWARD H.C.
Ind. Engng. Chem., 34, p. 438, (1943).
- [60] J. WEBER et M. BASTICK
Bul. Soc. Chim., I, p. 401, (1980).
- [61] J.M. PERROT et M. BASTICK
Bul. Soc. Chim, p. 371 et p. 1558, (1971).
- [62] A. OBERLIN, J. GOMA, J.N. ROUZAUD,
J. de Chim. Phys., 81, 701, (1984).
- [63] J.N. ROUZAUD, F. BENSAID, A. OBERLIN,
Entropie, 113-114, 33, (1983).
- [64] D. VOGT,
Etude 158, PV n° 12, Centre de Pyrolyse de MARIENAU, FORBACH,
France, 1987.
- [65] J. LEROY, B. DUVAL, M. BASTICK, J.N ROUZAUD, D. VOGT,
International Carbon Conference : Carbone 90, Extended abstract,
p532, PARIS, 16-20 July 1990.

- [66] J.R. WALKER
Chemistry and Physics of Carbon, 6, 192,
M. DEKKER, NEW-YORK, (1970).
- [67] S. AHMED, M.H. BACK
Carbon, 23, 513, (1985).
- [68] L.R. RADOVIC, P.L. WALKER Jr., R.G. JENKINS
Fuel, 62, 849, (1983).
- [69] C.S. BROOKS, G.S. GOLDEN, D.A. SCOLA
Carbon, 12, 609, (1974).
- [70] B. RAND, R. ROBINSON,
Carbon, 15, 257, (1977).
- [71] F. MOLLEYRE, M. BASTICK
High Temperatures - High Pressures, 9, 237, (1977).
- [72] L.T. DRZAL
Carbon, 15, 129, (1977).
- [73] E. PAPIRER, E. GUYON, N. PEROL
Carbon, 16, 133, (1978).
- [74] D.T. CLARK, R. WILSON
Fuel, 62, 1034, (1983).
- [75] M. INAGAKI
Carbon, 13, 307, (1975).
- [76] M. NAKAMIZO, H.HONDA, M. INAGAKI, Y. HISHIYAMA
Carbon, 15, 295, (1977).
- [77] Y. HISHIYAMA, A. ONO, M. HASHIMOTO
Japan, J. Appl. Phys., 10, 416, (1971).
- [78] D.E. SOULE
Phys. Rev., 112, 698, (1958).
- [79] Y. HISHIYAMA, A. ONO, T. TSUZUKU, T. TAKEZAWA
Japan, J. Appl. Phys., 11, 958, (1972).
- [80] I.L. SPAIN, A.R. UNNELOHDE, D.A. YOUNG
Phil. Trans. Roy. Soc., LONDON, A262, 345, (1967).

- [81] Y. HISHIYAMA
Carbon, 13, 244, (1975).
- [82] P.C. PAINTER, D.W. KUEHN, M. STARSINIC, A. DAVIS, J.R.
HAVENS, J.L. KOENIG
Fuel, 62, 103, (1983).
- [83] F.M. LANG, M. DE NOBLET, J.B. DONNET, J. LAHAYE, E.
PAPIRER
Carbon, 5, 47, (1967).
- [84] H.E. BLAYDEN, J.W. PATRICK
Carbon, 5, 533, (1967).
- [85] M. ROZWADOWSKI, H. GUSTEN
Carbon, 14, 169, (1976).
- [86] T.G. MILLER, D.B. FISCHBACH, J.M. MACKLIN
12th Biennial Conf. on Carbon, Extended Abstract, SP-2, 105, (1975).
- [87] J.-N. ROUZAUD,
Thèse de Doctorat d'état, ORLEANS, 1984.
- [88] I. MOCHIDA, Y. KORAI, H. FUJITSU, K. TAKESHITA, Y.
KOMATSUBARA, K.I. KOBA, H. MARSH
Fuel, 63, 136, (1984).
- [89] E.A. KMETKO
Phys. Rev., 82, 456, (1951).
- [90] G. DUPUPET, Thèse NANCY, 1970.
- [91] J. ZAWADZKI
Carbon, 16, 491, (1978).
- [92] J. ZAWADZKI
Carbon, 18, 281, (1980).
- [93] C. ISHIZAKI, I. MARTI
Carbon, 19, 409, (1981).
- [94] S.P. VARMA, B.B. LAL, N.K. SRIVASTAVA
Carbon, 14, 207, (1976).
- [95] P.M. FREDERICKS, P.R. OSBORN, D.A.J. SWINKEIS
Fuel, 63, 139, (1984).

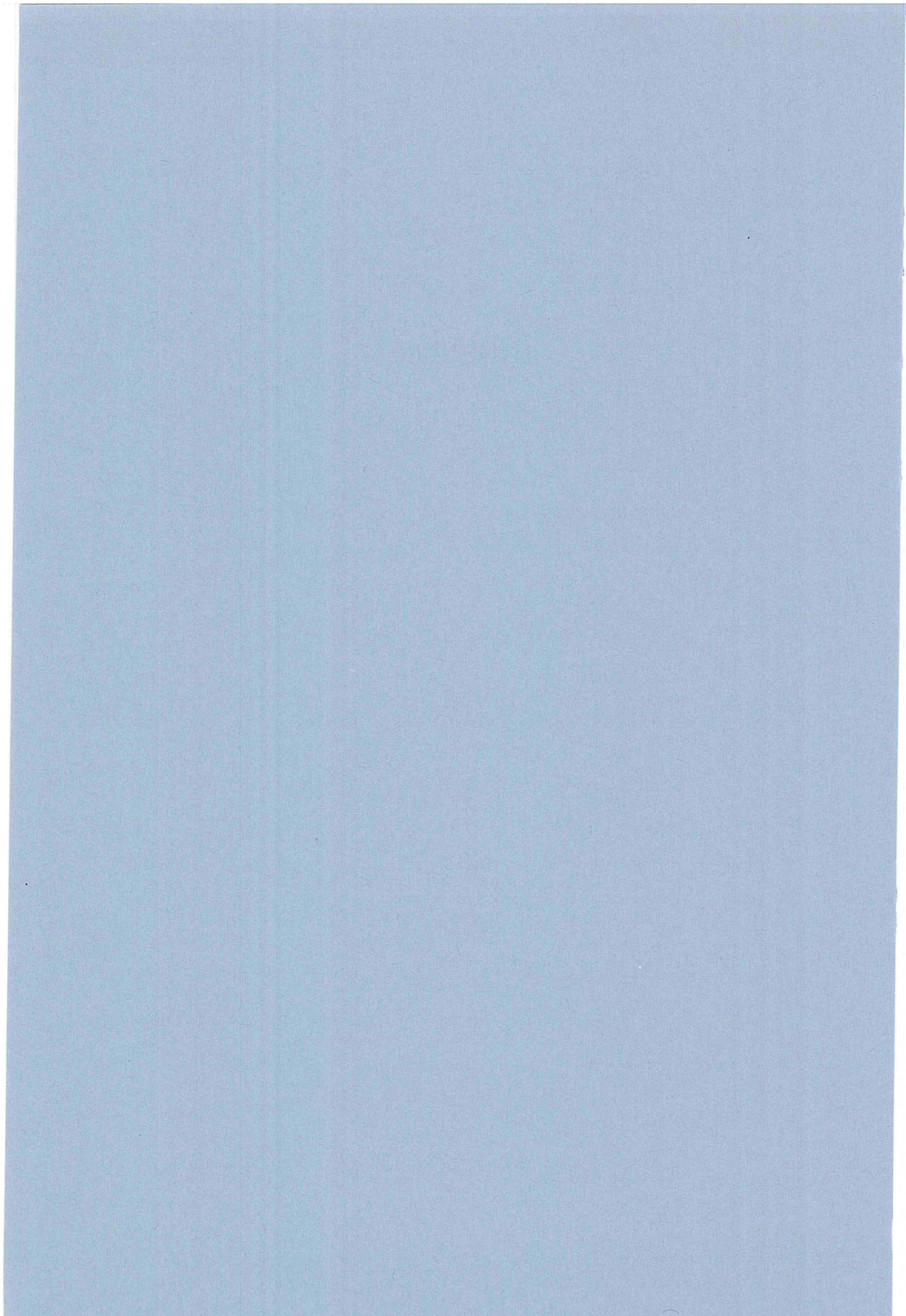
- [96] J.M. O'REILLY, R.A. MOSHER
Carbon, 21, 47, (1983).
- [97] M. STARSINIC, V.T. TAYLOR, P.L. WALKER Jr.
Carbon, 21, 69, (1983).
- [98] M.J.D. LOW, C. MORTERRA
Carbon, 21, 275, (1983).
- [99] J.B. DONNET
Carbon, 6, 161, (1968).
- [100] B.R. PURI, R.C. BANSAL
Carbon, 1, 457, (1964).
- [101] S.S. BARTON, D. GILLESPIE, B.H. HARRISON
Carbon, 11, 649, (1973).
- [102] S.S. BARTON, B. H. HARRISON
Carbon, 13, 283, (1975).
- [103] S.S. BARTON, O.J. GILLESPIE, B.H. HARRISON
Carbon, 16, 363, (1978).
- [104] B.R. PURI
Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6, 191,
M. DEKKER, NEW-YORK, (1970).
- [105] T. VAN DER PLAS
Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academ
Press, 1970.
- [106] H.P. BOEHM, U. HOFMAN, A. CLAUSS
Proceedings of the Third Conference on Carbon, BUFFALO, (1957),
Pergamon Press, NEW-YORK, p. 24, (1959).
- [107] R.C. BANSAL, N. BHATIA, T.L. DHAMI
Carbon, 16, 65, (1978).
- [108] E. PAPIRER, V.T. NGUYEN, J.B. DONNET
Carbon, 16, 141, (1978).
- [109] M.B. RAO, F.J. VASTOLA, P.L. WAKER Jr.
Carbon, 21, 401, (1983).

- [110] R.C. BANSAL, T.L. DHAMI
Carbon, 15, 153, (1977).
- [111] B.R. PURI, D.L. GANDHI, O.P. MAHAJAN
Carbon, 15, 173, (1977).
- [112] H. ODA, M. KISHIDA, C. YOKOKAWA
Carbon, 19, 243, (1981)
- [113] H. JANKOWSKA, A. SWIATOWSKI, J. OSCIK, R. KUSAK
Carbon, 21, 117, (1983).
- [114] H. ODA, C. YOKOKAWA
Carbon, 21, 485, (1983).
- [115] S. HAGIWARA, K. TSUTSUMI, H. TAKAHASHI
Carbon, 16, 89, (1978).
- [116] S. HAGIWARA, K. TSUTSUMI, H. TAKAHASHI
Carbon, 19, 107, (1981).
- [117] B. RAND, R. ROBINSON
Carbon, 15, 311, (1977).
- [118] A.J. GROSZEK
Proc. Roy. Soc., LONDON, 473, A314, (1970).
- [119] A.J. GROSZEK
Carbon, 25, 717, (1987).
- [120] D.W.L. GRIFFITHS, W.J. THOMAS, P.L. WALKER Jr.
Carbon, 1, 515, (1964).
- [121] B.R. PURI, B.C. KAISTHA, Y. VARDHAM, O.P. MAHAJAN
Carbon, 11, 329, (1973).
- [122] R.C. BANSAL, T.L. DHAMI, S. PARKASH
Carbon, 16, 389, (1978).
- [123] J.V. HALLUM, H.V. DRUSHEL
J. Phys. Chem., 62, 110, (1958).
- [124] J.B. DONNET, G. HENRICH
Bull. Soc. Chim. France, 1609, (1960).

- [125] I.F. JONES, R.C. KAYES,
J. Electroanal. Chem., 20, 213, (1969).
- [126] P.H. GIVEN, L.W. HILL
Carbon, 7, 649, (1969).
- [127] R. DIETZ, M.E. PEOVER
J. Material Sci., 6, 1441, (1971).
- [128] P. BOURRET, F. MOLLEYRE, B. ROBERT, M. BASTICK
Journées Annuelles d'Etude des Carbones (G.F.E..C.), LA BRESSE,
Septembre 1979.
- [129] M. CLEMARON
D.E.A., NANCY, Septembre 1980.
- [130] L. BABOIN
D.E.A., NANCY, Septembre 1981.
- [131] K.F. BLURTON
Electrochim. Acta, 18, 869, (1973).
- [132] B.D.EPSTEIN, E. DALLE-MOLLE, J.S. MATTSON
Carbon, 9, 609, (1971).
- [133] K. KINOSHITA, J.A.S. BETT
Carbon, 11, 403, (1973).
- [134] Y. MATSUMURA, S. HAGIWARA, H. TAKAHASHI
Carbon, 14, 163, (1976).
- [135] Y. MATSUMURA, H. TAKAHASHI
Carbon, 17, 109, (1979).
- [136] G. DUPUPET, M. BASTICK
C.R. Acad. Sc., 269, pp. 437, (1969).
- [137] M. BASTICK, G. DUPUPET
Cahier de la Thermique, 2, 44, (1971).
- [138] M. BASTICK, G. DUPUPET, M. MORLOT, J.M. PERROT, J.
WEBER
Carbon, 15, 25, (1977).

- [139] F. PEQUIGNOT, J.M. PERROT, M. BASTICK
Journée de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, TURIN,
28-30 Juin 1978.
- [140] F. PEQUIGNOT, F. MOLLEYRE, J.M. PERROT, M. BASTICK
High Temperature-High Pressures, 13, 233, (1981).
- [141] N.R. LAINE, F.J. VASTOLA, P.L. WALKER Jr.
Proceedings of the Fifth Carbon Conference, Vol. II, 211,
Pergamon Press, NEW-YORK, (1963).
- [142] B.R. PURI, R.C. BANSAL
Carbon, 1, 451, (1964).
- [143] R.C. BANSAL
Carbon, 15, 157, (1977).
- [144] P. MAGNE, R. SAUVAGEOT, X. DUVAL
Carbon, 11, 485, (1973).
- [145] S.B. TONG, P. PAREJA, M.H. BACK
Carbon, 20, 191, (1982).
- [146] P. MAGNE, X. DUVAL
Carbon, 11, 475, (1973).
- [147] G. TREMBLAY, F.J. VASTOLA, P.L. WALKER Jr.
Carbon, 16, 35, (1978).
- [148] A.A. LIZZIO, H. JIANG, L.R. RADOVIC
Carbone 1990, 49, PARIS, 16-20 Juillet 1990.
- [149] J. WEBER et M. BASTICK
Bul. Soc. Chim., p. 2702, (1968).
- [150] Handbook of Chemistry and Physics, 45th edition, p. F-5,
(1964-1965).

ANNEXES



ANNEXE 1**Détermination de la porosité différentielle par la méthode de
MONTARNAL modifiée par J.M. PERROT**

Les spectres de porosité sont représentés par les courbes différentielles volumiques $\Delta V/\Delta r = f(r)$; ΔV désigne le volume attribué aux pores de rayons compris entre $r - \Delta r/2$ et $r + \Delta r/2$. Ces courbes s'obtiennent par exploitation des isothermes de désorption. En effet, lors de l'adsorption d'un gaz sur un solide à basse température, en plus de l'adsorption physique sur les parois des pores, on assiste à une condensation capillaire qui est régie par la Loi de KELVIN :

$$\text{Log } p/p_0 = \frac{2\gamma V_M \text{Cos } \theta}{r \mathcal{R}T} \quad (29)$$

γ étant la tension superficielle du liquide, V_M le volume moléculaire pris à l'état liquide, θ l'angle de raccordement du liquide avec la surface (ici $\theta = 0$ puisque le liquide se raccorde sur une surface déjà couverte par des molécules adsorbées de même nature) et r le rayon de courbure du ménisque.

La pression d'équilibre augmente jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante à laquelle tous les pores sont remplis de liquide. Ces pores se vident progressivement pendant la désorption que l'on effectue par palier en retirant des volumes successifs de gaz. Le volume ΔV recueilli entre les pressions $p + \Delta p$ et p provient d'une part de l'élimination d'une partie du condensat capillaire (ΔV_k) et d'autre part de la diminution de l'épaisseur du film (ΔV_f).

$$\text{on a donc : } \Delta V = \Delta V_k + \Delta V_f. \quad (30)$$

ΔV_k correspond aux capillaires qui se vident entre les pressions $p + \Delta p$ et p , c'est-à-dire ceux dont le rayon de KELVIN est compris entre $r_k + \Delta r_k$ et r_k .

En assimilant les pores à des cylindres, on peut déduire de ΔV_k le volume ΔV_r de ces pores de rayon moyen \bar{r} . En effet ces derniers et leur capillaire interne sont des cylindres coaxiaux et l'on a :

$$\frac{\Delta V_r}{\Delta V_k} = \left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_k} \right)^2 \quad (31)$$

Si \bar{r}_k est le rayon de KELVIN moyen des capillaires désorbés entre $p + \Delta p$ et p . Si f est l'épaisseur du film on a :

$$\bar{r} = \bar{r}_k + f \quad (32)$$

Pour déterminer ΔV_r , il faut connaître ΔV_k et donc ΔV_f c'est-à-dire la quantité qui provient de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur le parois des pores déjà vidés.

Pour un pore cylindrique de rayon $r_i > r + \Delta r$ et de longueur l_i , cette quantité lors d'un pas de désorption correspond à :

$$(\Delta V_f)_i = \pi l_i [(r_i - f)^2 - (r_i - f - \Delta f)^2] \quad (33)$$

$$(\Delta V_f)_i = 2\pi l_i \Delta f (r_i - f) \quad (34)$$

$$(\Delta V_f)_i = \Delta f [2\pi r_i l_i - 2\pi f l_i] \quad (35)$$

$$(\Delta V_f)_i = \Delta f (S_i - f S_i/r_i) \quad (36)$$

S_i étant la surface interne du pore.

Pour l'ensemble des pores déjà vidés de leur condensat capillaire et pour ce pas de désorption on a :

$$\Delta V_f = \Delta f [\Sigma S_i - f \Sigma S_i/r_i] \quad (37)$$

Si on désigne par S_r la surface interne des pores dont le rayon moyen est \bar{r} correspondant au $n^{\text{ième}}$ pas de désorption ; V_f est aussi égal à :

$$(\Delta V_f)_n = \Delta f \left[\sum_1^n \Delta S_r - f \sum_1^n \frac{\Delta S_r}{\bar{r}} \right] \quad (38)$$

avec :

$$\Delta S_r = \frac{2\Delta V_r}{\bar{r}} \quad (39)$$

Pour le premier pas de désorption, lorsqu'aucun pore n'est encore vidé on peut prendre $\Delta V_f = 0$. Il est ainsi possible de calculer de proche en proche ΔV_r et ΔS_r ainsi que les quantités $\Sigma \Delta V_r = V_r$ et $\Sigma \Delta S_r = S_r$ qui correspondent respectivement au volume et à la surface interne des pores dont le rayon est plus grand qu'une valeur de r déterminée. Cette méthode de B.J.H. et de MONTARNAL présente l'inconvénient d'un manque de précision sur le volume adsorbé à saturation. PERROT (54) a résolu ce problème en utilisant à la fois, la méthode de RIES qui fournit une estimation correcte du volume poreux total par application directe de la Loi de KELVIN et la méthode de MONTARNAL qui permet une bonne détermination du volume compris entre deux rayons donnés

Ainsi, on calcule d'une part par la méthode de RIES le volume V_p des pores dont le rayon est inférieur à 25 nm et d'autre part, par la méthode de MONTARNAL, les volumes V_r des pores dont le rayon est supérieur à un certain rayon limite r_L (qui dépend de la pression). De la valeur particulière V_{250} correspondant à $r_L = 25$ nm, on déduit la valeur V'_r du volume poreux inférieur à un certain rayon limite r_L :

$$V'_r = V_p - (V_r - V_{25})$$

Soit :

$$V'_r = V_p + V_{25} - V_r$$

ANNEXE 2

**Détermination de la masse volumique
par pycnométrie à l'hélium**

La méthode utilisée consiste à déterminer les volumes V_1 et V_2 d'hélium nécessaires pour remplir, dans les mêmes conditions de température et de pression une ampoule vide puis la même ampoule contenant une masse m de l'échantillon dont on veut déterminer la masse volumique vraie :

$$\rho = \frac{m}{V_1 - V_2} \quad (40)$$

La difficulté est de déterminer V_1 et V_2 avec précision à la même température et sous la même pression.

L'appareil mis au point au laboratoire [149] est représenté sur la figure 45. Il comporte deux cellules C_1 et C_2 , partiellement remplies de mercure, communiquant par leurs parties supérieures et reliées par leurs parties inférieures l'une à une burette (B) et l'autre à un réservoir de compensation (R). L'ampoule (A), dans laquelle on place l'échantillon, peut être isolée et détachée du reste de l'appareil. Les différentes parties de celui-ci tiennent plus de 24 heures un vide de 10^{-3} mm de Hg obtenu à l'aide d'une pompe à diffusion de vapeur de mercure.

Les volumes d'hélium sont déterminés en les déplaçant par des volumes équivalents de mercure initialement contenus dans la burette B. Pour accroître la précision, celle-ci comporte, entre deux parties tubulaires graduées avec soin, un renflement B_1 dont le volume est un peu inférieur à celui de la cellule A.

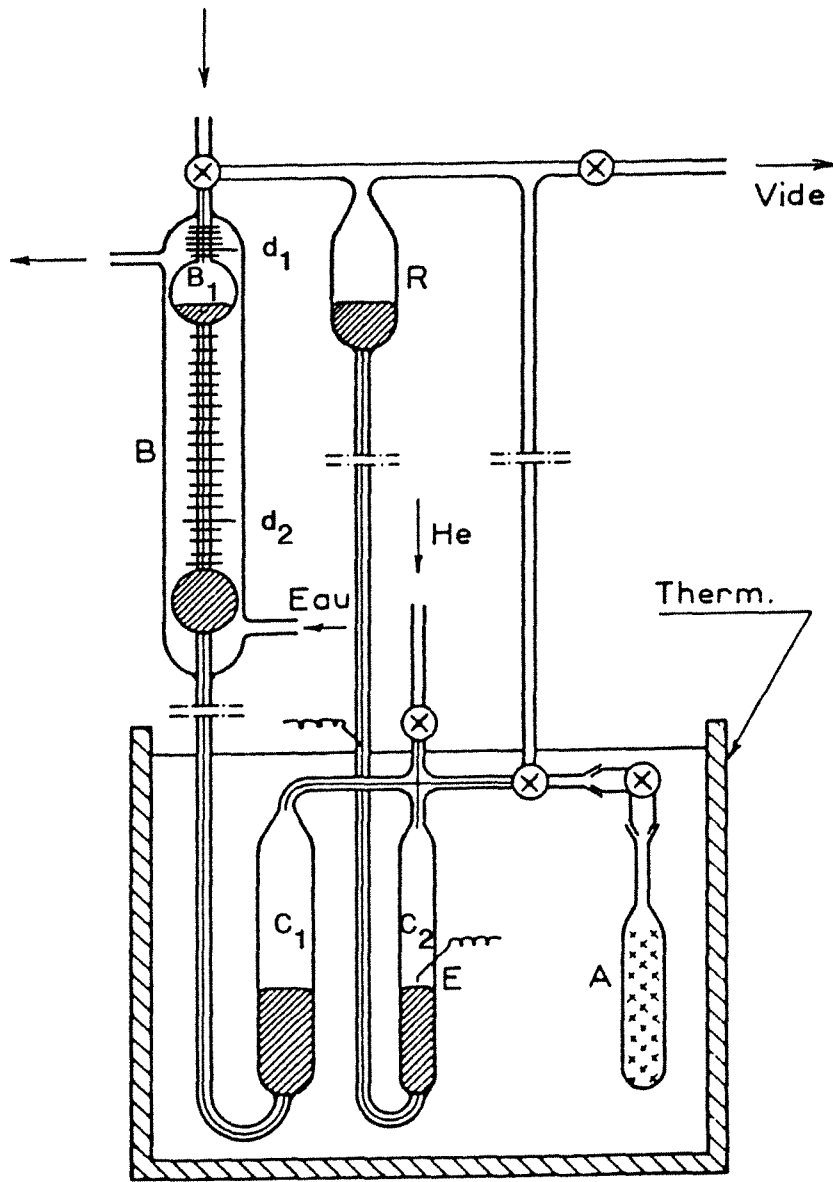


FIGURE 45 : PYCNOMETRIE A L'HELIUM

Après avoir fait le vide, on isole la cellule (A) puis on admet une certaine quantité d'hélium dans les cellules couplées jusqu'au contact du mercure avec une pointe de tungstène (E) montée en série sur un circuit électrique.

Le niveau de mercure (d_1) étant repéré dans la burette (B), on étend le volume d'hélium, emprisonné sous une pression (P) dans l'ampoule (A). La pression dans l'appareil est ensuite ramenée à sa valeur initiale P en faisant passer du mercure de la burette (B) dans l'appareil jusqu'à ce qu'il y ait à nouveau contact en E. Ce niveau du mercure (d_2) dans la burette (B) est alors repéré ; d_1 et d_2 permettent de déterminer le volume de mercure (V_1) qui est égal à celui de l'hélium dans l'ampoule (A) sous la pression (P).

La même opération avec l'échantillon placé dans l'ampoule (A) permet de déterminer le volume V_2 .

Les déterminations sont effectuées à 30°C : l'ensemble des deux cellules et de l'ampoule (A) est placé dans un bain thermostaté au 1/20ème de degré dont l'eau circule également dans la jaquette de la burette (B).

L'échantillon est préalablement dégazé trois heures sous un vide inférieur à 10^{-3} mm de Hg, à une température de l'ordre de 110°C.

Précision des mesures :

La détermination du volume V de l'échantillon se déduit des lectures de quatre graduations permettant de repérer les niveaux du mercure dans la burette (B). On peut estimer que ces lectures sont faites à une demi division près. Chaque division de la burette utilisée correspond à $0,4902 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ d'où une erreur absolue $\Delta V = 0,9804 \cdot 10^{-2} \cdot \text{cm}^3$.

La masse de l'échantillon dégazé est déterminée à partir de quatre pesées successives : double pesée pour obtenir la masse de l'échantillon non dégazé, pesée de l'ampoule non dégazée, pesée de l'ampoule dégazée, chaque pesée étant réalisée à $5 \cdot 10^{-5}$ g près. L'erreur sur la masse de l'échantillon est $\Delta m = 4 \times 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-4}$ g.

L'erreur maximale sur la masse volumique $\rho = m/V$ est donnée par :

$$\Delta \rho = \frac{\Delta m}{V} + \frac{m}{V^2} \Delta V \quad (41)$$

La masse de l'échantillon utilisée pour la mesure est de l'ordre de 1 g donc V de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^3$ d'où :

$$\Delta \rho = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,5} + \frac{0,99 \cdot 10^{-2}}{0,25} = 0,04 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$$

soit une erreur relative de l'ordre de 2 %.

Mesure de référence :

Afin de vérifier que nous n'avons pas d'erreur systématique, nous avons mesuré la masse volumique d'un corps de référence. Nous avons choisi le mercure bidistillé qui est pur, non poreux et dont la masse volumique est connue avec une grande précision. La valeur ainsi déterminée à 30°C est de :

$$13,48 \text{ g.cm}^{-3}$$

Alors que dans les tables [150] la valeur indiquée est de :

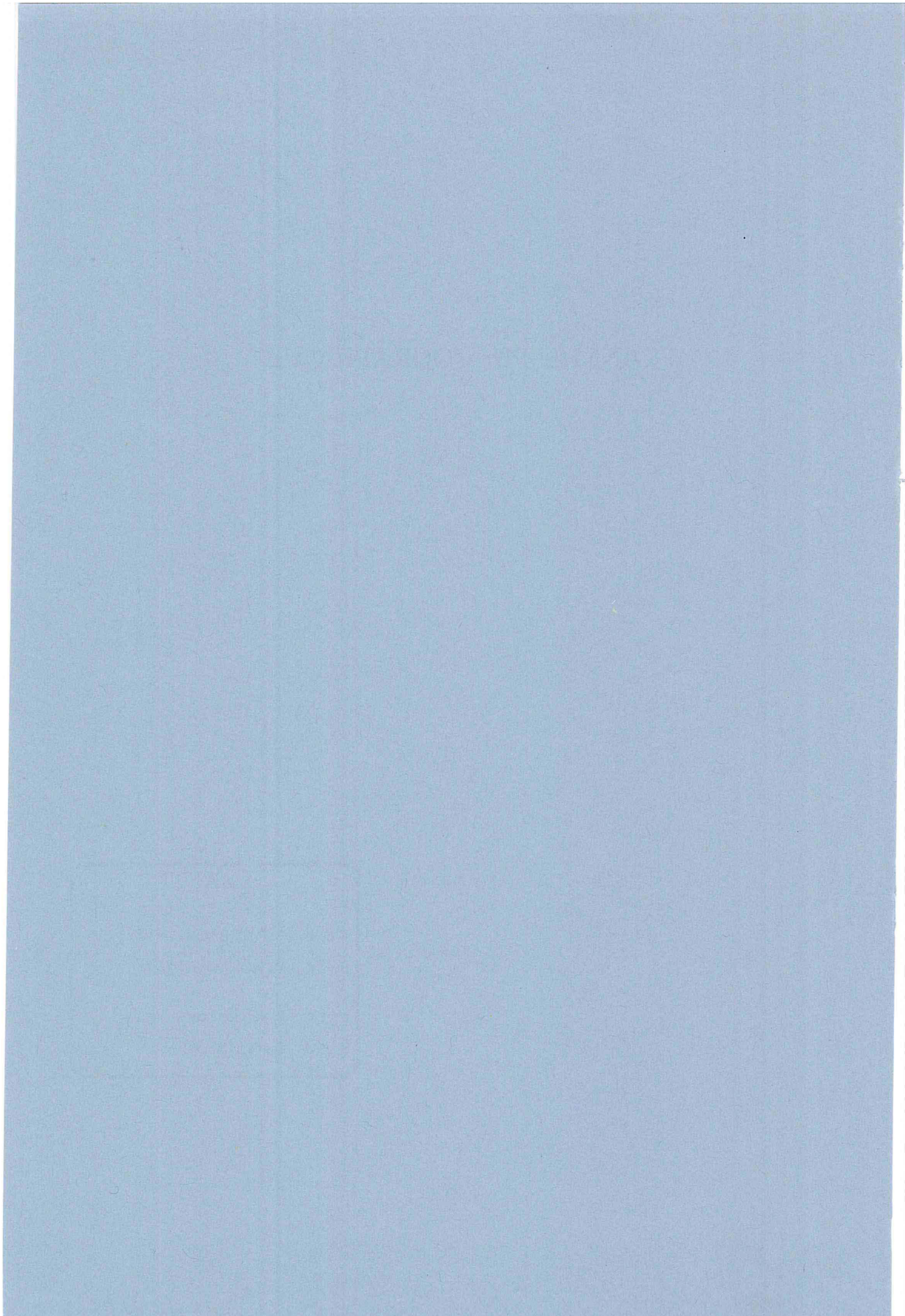
$$13,5217 \text{ g.cm}^{-3}$$

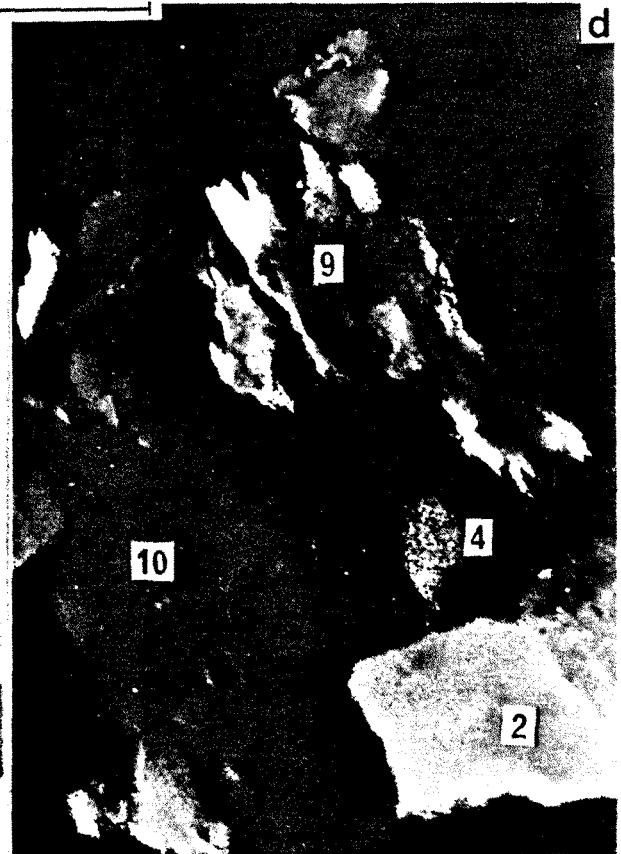
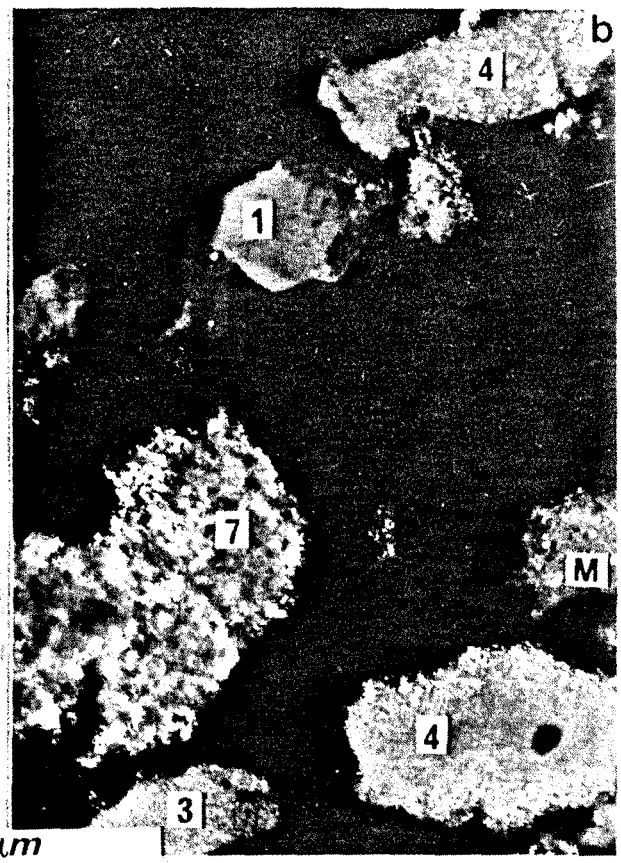
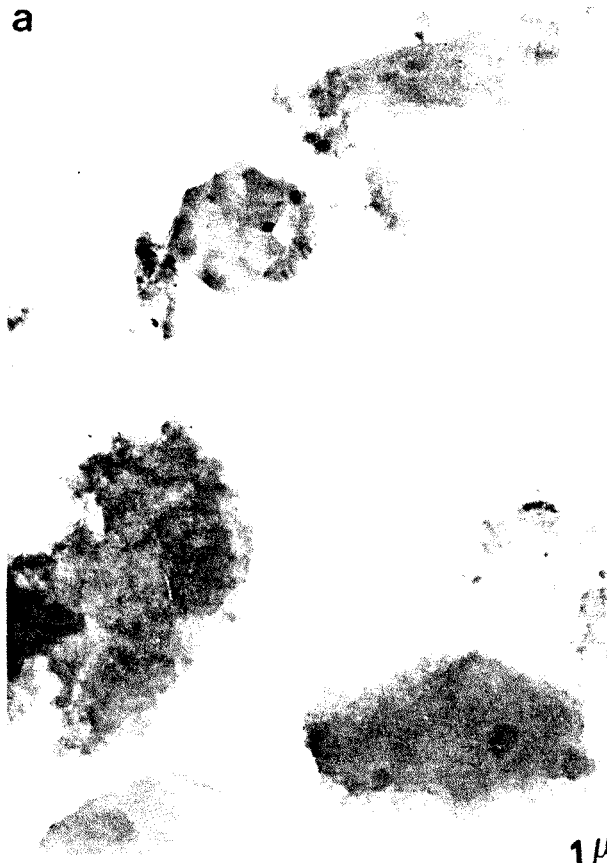
L'erreur relative est de l'ordre de 0,3 % nettement plus faible (environ 7 fois) que l'erreur relative maximale calculée précédemment.

PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE

LEGENDE

- a et b - MERLEBACH gazéifié à 25%
d'usure à 900°C
c et d - BLACK WATER brut
- a et c - fonds clairs contrastés
b et d - fonds noirs 002





**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame BASTICK Marthe, Professeur, ENSIC/INPL,
Monsieur ROUZAUD J.Noël, Chargé de Recherche, CNRS Orléans.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LEROY Joël

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :

**"Caractérisation et qualification de cokes industriels : relations entre texture
poreuse, microtexture, sites actifs et carboxyreactivité"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 21 Mars 1991

Le Président de l'I.N.P.L.,
M. GANTOIS

